

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

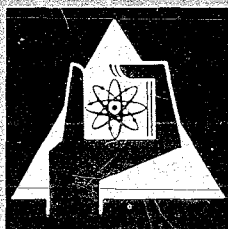
Februar 1970

KFK 1030

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

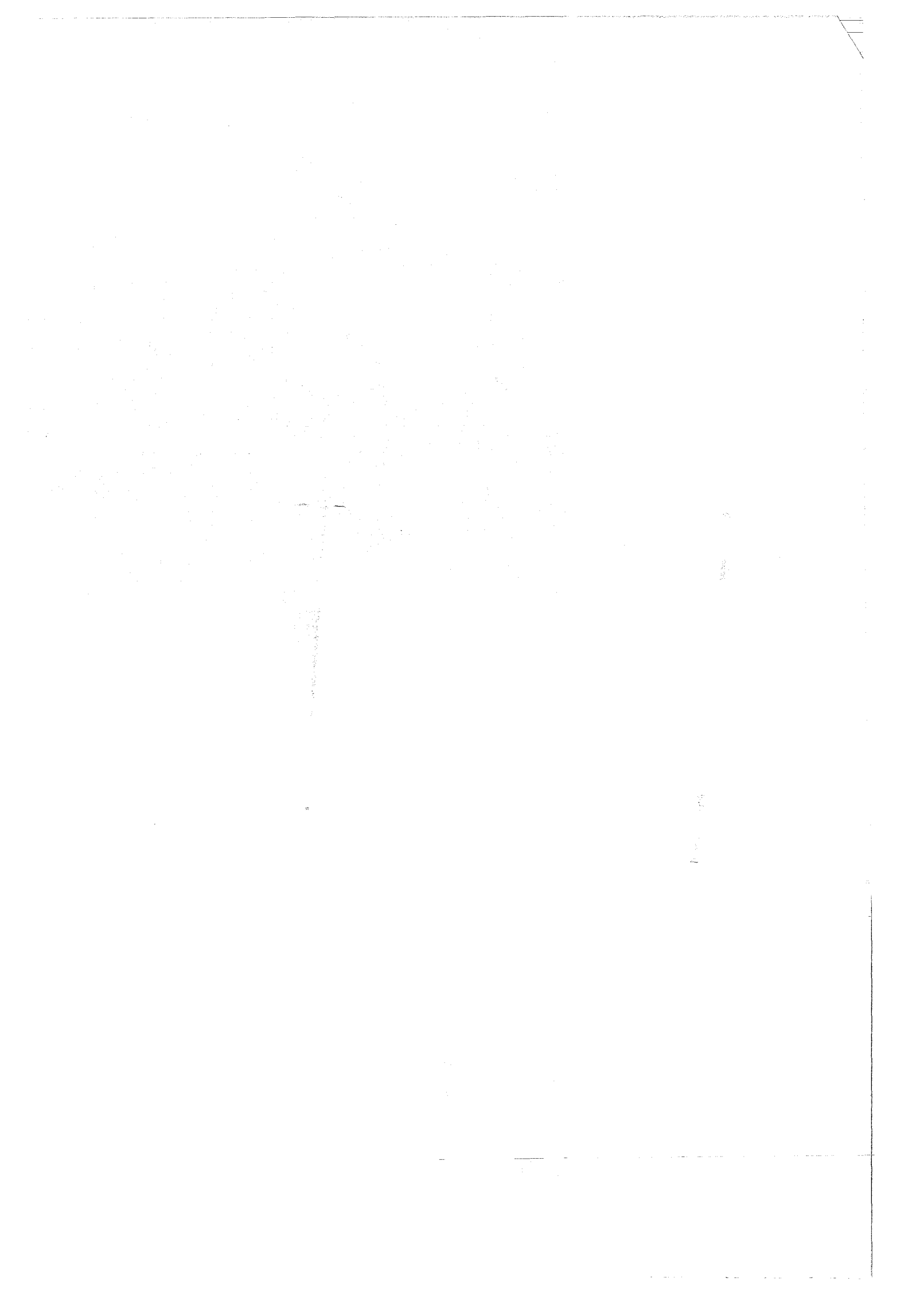
Jahresbericht 1968

H. Krause



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1970

KFK 1030

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1968

von

H. Krause

unter Mitarbeit von S. Drobnik, R. Geisel, W. Guber,
W. Hempelmann, M. Kienhöfer, W. Kluger, O. Nentwich,
G. Rudolph, G. Schulte und E. Zimmer,

bearbeitet von G. Rudolph

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.

Karlsruhe



INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY (in English)	7
2.	BETRIEBSERGEBNISSE	13
2.1	Abwasserdekontamination	13
2.2	Transport, Behandlung und Lagerung fester radioaktiver Abfälle	29
2.3	Gerätedekontamination	36
2.4	Dekontaminations-Einsatzgruppe	41
3.	LABORVERSUCHE	43
3.1	Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen	43
3.2	Fixierung radioaktiver Rückstände in Zement	53
3.3	Die Zerstörung von Salpetersäure und Nitraten in radioaktiven Ab- fallösungen mit Ameisensäure	58
3.4	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas	62
3.5	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion	79
3.6	Versuche zur Dekontamination metal- lischer Oberflächen	82
4.	LITERATURVERZEICHNIS	85

<u>TABLE OF CONTENTS</u>		Page
1.	INTRODUCTION AND SUMMARY	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY in English	7
2.	OPERATING RESULTS	13
2.1	Decontamination of Radioactive Effluents	13
2.2	Transport, Handling and Storage of Solid Waste	29
2.3	Equipment Decontamination	36
2.4	Decontamination Squad	41
3.	LABORATORY EXPERIMENTS	43
3.1	Fixation of Radioactive Residues in Bitumen	43
3.2	Fixation of Radioactive Residues in Cement	53
3.3	Destruction of Nitric Acid and Nitrates in Radioactive Waste Solutions through Formic Acid	58
3.4	Fixation of Highly Active Fission Products in Glass	62
3.5	Fixation of Highly Active Fission Products by Thermite Reaction	79
3.6	Experiments on Decontamination of Metallic Surfaces	82
4.	REFERENCES	85

1. EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

H. Krause

Dieser Bericht soll wie im vergangenen Jahr wieder einen kurzen Überblick geben über die Betriebsergebnisse, die Betriebserfahrungen sowie die Laborarbeiten auf dem Gebiet der Behandlung radioaktiver Abfälle und der Dekontamination im Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Betriebe

Die Abwasserdekontamination konnte Anfang 1968 aus der zu klein gewordenen alten Technikumsanlage in ein neues Betriebsgebäude verlegt werden. Dort steht nunmehr ein Brüdenkompressionsverdampfer mit einer Leistung von $4,5 \text{ m}^3$ Rohwasser pro Stunde zur Verfügung. Der alte Brüdenkompressionsverdampfer ($1,3 \text{ m}^3/\text{h}$) sowie die Fällanlage (2 Behälter à 10 m^3) sollen in den Neubau umgesetzt werden. Darüber hinaus sind in dem neuen Betriebsgebäude Eingangsbehälter mit einem Fassungsvermögen von 320 m^3 und Behälter für dekontaminiertes Wasser mit zusammen 200 m^3 vorhanden. Eine Anlage zur Fixierung der Verdampferkonzentrate in Bitumen wurde in Auftrag gegeben und soll Anfang 1970 geliefert werden.

Der Anfall der radioaktiven Abwässer ging im Betriebszeitraum geringfügig auf 9331 m^3 zurück. Davon waren 53 m^3 mittelaktive Abwässer.

zum Druck gegeben am 12.2.1970

Der Eingang an festen schwach radioaktiven Abfällen stieg im Jahr 1968 auf 730 m^3 (+ 13 o/o), der von mittelaktiven Abfällen auf $8,2 \text{ m}^3$ (+ 100 o/o), der von kernbrennstoffhaltigen Abfällen auf 50 m^3 (+ 150 o/o). An das Endlager im Salzbergwerk Asse wurden 87 m^3 eingeeingte Abfälle abgeliefert.

Im Berichtszeitraum wurden etwa 400 m^3 fester Abfälle verbrannt und ca. 80 m^3 paketierrt. Die wichtigste Neuerung in der Veraschungsanlage war die Einführung der Abgasreinigung über keramische Filterkerzen. Dies bedeutet eine Vereinfachung der Bedienung sowie eine wesentliche Erhöhung der Betriebssicherheit.

Die Planung für eine neues Betriebsgebäude, in dem der Verbrennungsofen, die Paketierpresse sowie ein Lager mit Umfüllzellen für mittelaktive feste Abfälle untergebracht werden sollen, sind so weit fortgeschritten, daß 1969 mit dem Bau begonnen werden kann.

In der Gerätedekontamination konnte der größte Teil der neuen Anlage in Betrieb genommen werden. Dort stehen nunmehr zwei Boxen von $10 \times 5 \text{ m}$ und $5 \times 3 \text{ m}$ zur Behandlung von Großteilen zur Verfügung. Sie sind für vielfältige Arbeiten wie Spritzreinigung, Hochdruckstrahlen, Naß- und Trockensandstrahlen, Innen-spülung etc. ausgestattet. Auch ein Wasserbecken von $7,5 \times 2,5 \times 2,5 \text{ m}$ und ein Rohrtauchbecken von $8 \times 0,5 \text{ m}$ sind vorhanden. Zur Dekontamination kleinerer Teile stehen acht durch Transporttunnels verbundene Spezialboxen, drei Tauchbecken sowie eine Reihe weiterer Einrichtungen zur Verfügung. Die Anlagen zur Behandlung α -kontaminierter Geräte sollen im nächsten Jahr in Betrieb genommen werden.

Die Dekontaminationsleistungen betragen im Jahr 1968 2500 Teile mit einem Neuwert von 4,2 Millionen DM. Das bedeutet gegenüber dem Vorjahr eine Steigerung um 15 o/o.

Die Dekontaminations-Einsatzgruppe hatte im Berichtszeitraum 49 Dekontaminationen an ortsfesten Anlagen und Gebäuden auszuführen, bei denen insgesamt 5400 Arbeitsstunden geleistet wurden. Dies bedeutet gegenüber dem Vorjahr eine Steigerung der Einsatzstunden um 33 o/o. Von den Einsätzen können 7 als echte Unfalleinsätze bezeichnet werden. Daneben führte die Gruppe Wartungs- und Reparaturarbeiten an aktiven Geräten mit einem Zeitaufwand von insgesamt 3500 Stunden durch. Für diese Arbeiten wurde eine kleine aktive Werkstatt provisorisch eingerichtet.

Laborarbeiten

Die Versuche mit Bitumen konzentrierten sich im Berichtszeitraum in erster Linie auf die Auslauge- und Strahlenbeständigkeit der Endprodukte. Die Auslaugrate betrug durchschnittlich $5 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; lediglich eine Probe mit 38 Gew.o/o NaCO_3 fiel mit dem Wert $6 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ stärker aus dem Rahmen. Selbst diese Rate liegt noch um den Faktor 10 niedriger als die von Produkten, die in Zement fixiert waren. Einige Proben, insbesondere solche mit hohen Gehalten an alkalischen Substanzen, zeigten bei der Auslaugung starke Quellungserscheinungen.

Die bisherigen Bestrahlungsversuche bestätigten, daß absorbierte Dosen von 10^8 rad noch zu keinen nennenswerten Schäden am Produkt führen.

In einer Versuchsreihe wurde geprüft, welche Mengen von simulierten Verdampferkonzentraten an Zement gebunden werden können. Diese Frage ist u.a. dann von Bedeutung, wenn im Abwasser Substanzen vorliegen, die nicht ohne weiteres in Bitumen eingetragen werden können. In den ersten Versuchen wurde vor allem die Aufnahmefähigkeit verschiedener Bindemittel und Zuschlagstoffe untersucht. Es zeigte sich dabei, daß Sulfathüttenzement bzw. eine Mischung von diesem mit Ölschieferasche die größten Mengen an Salzlösung binden. Tributylphosphat konnte nach Aufsaugen an Terraperl, einem expandierten Perlit, gut in Zement gebunden werden.

Die Versuche zur Zerstörung von Salpetersäure durch Reaktion mit Ameisensäure wurden im Labormaßstab abgeschlossen. Es wurde eine Reihe von salpetersäurehaltigen Lösungen getestet, die im praktischen Betrieb zu erwarten sind. In allen Fällen wurde die gesamte Salpetersäure entfernt. Gaschromatographische Untersuchungen zeigten, daß bei der Reaktion nur etwa 5 Vol. o/o Stickstoffmonoxid in der Gasphase entsteht. Zusätze von Tributylphosphat und seinen Zersetzungsprodukten sowie von Tensiden stören nicht. Weiterhin war es möglich, die Reaktion kontinuierlich durchzuführen. Die Versuche sollen nunmehr in einer halbtechnischen Apparatur fortgesetzt werden.

Auf dem Gebiet der Fixierung hochaktiver Spaltproduktlösungen in Glas wurden die Versuche zur Verbesserung der Auslaugbeständigkeit fortgesetzt. Ferner konnten die Verluste an Ruthenium durch Denitrierung der Ausgangslösung, die Verluste an Cäsium beim Schmelzen

durch Zusatz von TiO_2 , B_2O_3 oder MoO_3 wesentlich verringert werden.

In Bestrahlungsversuchen mit einem Elektronen-Linearbeschleuniger wurden bei adsorbierten Dosen von 10^{10} rad deutliche Kristallisationserscheinungen im Glas festgestellt.

Die kleine halbkontinuierliche Laboranlage zur Herstellung von Gläsern nach dem Pot-Verfahren wurde fertiggestellt und im inaktiven Betrieb erprobt. Nach Abschluß der Erprobung soll sie im kommenden Jahr in eine Heiße Zelle eingebaut werden.

Die Überlegungen für den Bau einer halbtechnischen Versuchsanlage sind so weit gediehen, daß eine Entscheidung über das Verfahren gefällt werden konnte. Danach ist geplant, die Spaltproduktlösungen nach Denitrierung mit Ameisensäure in einem dampfbeheizten Sprühkalzinator zu einem trockenen Oxidgemisch zu verarbeiten und dieses dann zusammen mit glasbildenden Rohstoffen in einem induktionsbeheizten Schmelzofen zu einer Glasmasse zu schmelzen. Die wichtigsten Anlagenteile wurden bereits bestellt und sollen im kommenden Jahr zunächst im inaktiven Betrieb erprobt werden.

Als Alternative und Ergänzung der Arbeiten mit Gläsern wurden Versuche durchgeführt, hochaktive Spaltprodukte durch eine chemothermische Reaktion in ein keramisches Produkt zu überführen. Da bei der Umsetzung von Aluminium und Silicium mit Nitraten und Oxiden Temperaturen von 2000°C und mehr entstehen, sollte es möglich sein, auf relativ einfache Weise Produkte mit hohen Gehalten an SiO_2 und Al_2O_3 zu erhalten, die eine gute chemische Beständigkeit und Wärmeleitfähigkeit besitzen.

Die bisherigen Versuche deuten darauf hin, daß ein optimaler Reaktionsablauf und ein gutes Endprodukt erzielt werden, wenn man Spaltproduktoxide und -nitrate in einem solchen Verhältnis mit Aluminium, Aluminiumoxid und Siliciumoxid zur Reaktion bringt, daß ein Produkt aus etwa 33 o/o Spaltproduktoxiden, 45 o/o Al_2O_3 und 22 o/o SiO_2 entsteht. Die Versuche sollen künftig in einer Laboranlage erprobt werden. Arbeiten zur Untersuchung der Produkteigenschaften haben begonnen.

Auf dem Gebiet der Oberflächendekontamination wurden systematische Versuche durchgeführt, um festhaftende und reproduzierbare Kontaminationen zu erzeugen. Nur auf dieser Grundlage können sinnvolle Dekontaminationsversuche durchgeführt werden. Sehr dauerhafte Kontaminationen konnten vor allem durch einwöchiges Kochen der Probematerialien in einer Radionuklidlösung oder durch 20-min. Einbrennen der Aktivität bei 450 bis 500°C erhalten werden.

Bei der Suche nach Dekontaminationslösungen, die bereits in geringer Konzentration eine gute Wirksamkeit zeigen, erwies sich eine Lösung von 0,5 o/o NH_4HF_2 + 1 o/o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ als besonders geeignet. Wenig wirksam gegenüber festhaftenden Kontaminationen waren Lösungen von organischen Säuren und Chelatbildnern.

INTRODUCTION AND SUMMARY

H. Krause

As in the past year, this report is intended to give a brief survey of the results and experiences gained in operation as well as the laboratory work carried out in the field of treatment of radioactive wastes and decontamination at the Karlsruhe Nuclear Research Center.

Plant Operation

In early 1968 the Effluent Decontamination Plant was moved from the old pilot facility, which had become too small, into a new building. A vapor compression evaporator with a capacity of 4.5 m^3 of waste water per hour is available. The small vapor compression evaporator ($1.3 \text{ m}^3/\text{h}$) and the precipitation system (2 vessels of 10 m^3 each) will be moved into the new facility. In addition, the new building contains recipient tanks with a volume of 320 m^3 and tanks for decontaminated water with a total volume of 200 m^3 . A plant for the fixation of evaporator concentrates in bitumen has been ordered and is to be operational by early 1970.

The amount of radioactive effluents produced decreased slightly to $9,331 \text{ m}^3$ in the report period. Of this amount, 53 m^3 were intermediate level effluents.

The quantity of solid low level wastes in 1968 increased to 730 m³ (+ 13 o/o), that of intermediate level wastes to 8.2 m³ (100 o/o), that of wastes containing fissible elements to 50 m³ (+ 150 o/o). 87 m³ of waste subjected to a volume reduction were shipped to the final disposal facility at the Asse salt mine.

In the report period, some 400 m³ of solid wastes were incinerated and 80 m³ were baled. The most important innovation in the incineration plant was the introduction of an offgas cleaning system using ceramic candle filters. This simplifies the operation of the plant and greatly enhances operational safety.

Planning for a new operations building, which is to house the incinerator, the baling press, and a storage facility with transfer cells for intermediate level solid wastes, have advanced so far that construction can begin in 1969.

In the Equipment Decontamination Plant the larger part of the new building was put into operation. Two boxes of 10 x 5 m and 5 x 3 m for treating large components are now available. They are equipped for a variety of procedures, such as spray cleaning, high pressure jetting, wet and dry sand blasting, internal flushing, etc. A water basin of 7.5 x 2.5 x 2.5 m and a basin for pickling tubes of 8 x 0.5 m are available as well. For the decontamination of smaller parts there are eight special boxes interconnected by transport tunnels, three immersion basins, and a number of the other installations. The facilities for the treatment of alpha-contaminated equipment will be commissioned next year.

The decontamination work carried out in 1968 covered 2,500 components with a purchase value of DM 4,2 million. As against the previous year, this is an increase by 15 o/o.

The Decontamination Squad was summoned to 49 decontamination actions on stationary equipment and buildings in the period of the report; a total of 5,400 working hours were spent on these actions. As against the previous year, this is an increase in the number of working hours by 33 o/o. Of these actions, only seven can be regarded as genuine emergency actions. In addition, the group has carried out maintenance and repair work on active equipment with a total of 3,500 working hours. A small provisional hot workshop has been installed for this purpose.

Laboratory Work

The experiments on bitumen in the period of the report were concentrated primarily on the leaching and radiation resistance of the final products. The average leaching rate was $5 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$; only one sample containing 38 wt. o/o of NaCO_3 having a rate of $6 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ exceeded that level more markedly. Even this rate is still below that of products fixed in cement by a factor of 10. Some samples, especially those with high contents of alkaline substances, exhibited strong swelling during leaching.

Irradiation tests carried out up to now confirm that absorbed doses of 10^8 rad do not result in major damage to the product.

In a series of experiments it was tested what quantities of simulated evaporator concentrates can be bound to

cement. This question may become significant, e.g., if substances are contained in the waste water which cannot be introduced into bitumen. In the initial experiments, mainly the adsorption power of different binders and additives was investigated. This showed that "Sulfathüttenzement" and a mixture of this cement with oil shale ash bind the largest amounts of brine. After absorption in "Terraperl", a form of expanded perlite, tributyl phosphate was bound to cement quite well.

The experiments on the decomposition of nitric acid through a reaction with formic acid were concluded on the laboratory scale. A number of nitric acid solutions were tested which may be expected in practical operation. In all cases, all the nitric acid was removed. Examination by gas chromatography showed that only some 5 vol o/o of nitric oxide is produced in the gas phase during the reaction. Additions of tributyl phosphate and its decomposition products and of tensides do not interfere. Moreover, it was possible to carry out the reaction continuously. Now, the experiments will be continued in a semi-technical apparatus.

In the field of vitrification of high level fission product solutions the experiments on improvement of the leaching resistance were continued. Moreover, the ruthenium losses were greatly reduced by denitration of the initial solution, the losses of cesium during melting by addition of TiO_2 , B_2O_3 , or MoO_3 .

In irradiation tests with an electron linear accelerator cristallization phenomena in the glass were clearly found

at adsorbed doses of 10^{10} rad of electrons.

The small semi-continuous laboratory plant for glass production by the pot process was finished and tested in cold operation. After conclusion of the tests it will be installed in a hot cell next year.

The considerations about the construction of a semi-technical experimental facility have reached the stage where a decision on the procedure can be made. It is planned to process the fission product solutions after denitration with formic acid into a dry oxide mixture in a steam heated spray calciner and to melt this mixture to a glassy mass in an induction heated melting furnace together with glass forming substances. The most important parts of the plant have been ordered already and will be cold tested first next year.

As an alternative to and supplement of the work on vitrification experiments were carried out on transferring high level fission products into a ceramic product through a chemo-thermal reaction. Since the reaction of aluminum and silicon with nitrates and oxides gives rise to temperatures of $2,000^{\circ}\text{C}$ and above, it should be possible in a relatively simple way to obtain products with high contents of SiO_2 and Al_2O_3 which have good chemical stability and thermal conductivity.

Experiments up to now indicate that an optimum reaction and a good final product are achieved by causing fission product oxides and nitrates to react with aluminum, aluminum oxide and silicon oxide in such a ratio that a product of roughly 33 o/o fission product oxides, 45 o/o Al_2O_3 and 22 o/o SiO_2 is formed. The experiments will be performed in a laboratory apparatus in the future. Work on the investigation of the characteristics of the product has already been started.

In the field of surface decontamination systematic experiments were carried out to produce firmly fixed and reproducible contaminations. Only on this basis meaningful decontamination experiments can be carried out. Very durable contamination was obtained primarily by one week of boiling of the sample materials in a radionuclide solution or by twenty minutes of annealing of the activity at 450 - 500°C.

In the search for decontamination solutions with a high efficiency already at low concentration, a solution of 0.5 o/o NH_4HF_2 + 1 o/o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ turned out to be particularly suitable. Less effective against firmly fixed contamination were solutions of organic acids and chelating agents.

2. BETRIEBSERGEBNISSE

2.1 Abwasserdekontamination

0. Nentwich

Im Jahre 1968 wurde der Betrieb der Abwasserdekontamination schrittweise in den fertiggestellten Neubau verlagert. Damit liegt nunmehr bei den Dekontaminationsverfahren der Schwerpunkt bei der Verdampfung, während die Fällungsverfahren in den Hintergrund getreten sind.

Betriebsergebnisse

Tabelle 1 zeigt den Gesamtanfall schwach- und mittelaktiver Abwässer im Jahre 1968 und zum Vergleich die Zahlen des Vorjahres. Außerdem sind die Gesamt- und die Durchschnittsaktivitäten vor und nach der Dekontamination angegeben. Die Eingangsaktivität ist gegenüber dem Vorjahr zurückgegangen; die Restaktivität ist dagegen ziemlich konstant geblieben. Plutoniumhaltige Wässer wurden wegen der Umsetzung der Anlage im Berichtsjahr fast keine verarbeitet.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Verteilung der Aktivitätskonzentrationen auf die angelieferten Abwässer; ihre Herkunft ist aus Tabelle 3 zu ersehen.

2904 m³ sehr schwach aktive Abwässer mit einer Durchschnittsaktivität von $7 \cdot 10^{-7}$ Ci für α -Strahler und $3,7 \cdot 10^{-5}$ Ci für β -Strahler wurden im alten Betrieb durch Fällung mit Calciumhydroxid und Natriumcarbonat dekontaminiert. Alle anderen Wässer wurden eingedampft. Die Verdampferkonzentrate wurden in Zement fixiert. Hierbei fielen 425 200 l-Fässer mit betonierten Rückständen an, die an das Zwischenlager abgegeben wurden.

Die Betriebskosten pro Kubikmeter betragen im Jahr 1968 DM 103,-- ohne Abschreibungen und DM 162,-- mit Abschreibungen. Sie sind in Tabelle 4 näher aufgeschlüsselt und mit den Zahlen für die Vorjahre verglichen.

Tabelle 1 Durchsatz der Abwasserdekontaminationsanlage

Jahr	1968	1967
Gesamtmenge [m ³]	9331	9923
Anteil an der Gesamtmenge des Chemieabwassers [o/o]	4,7	5,7
Schwachaktive Wässer [m ³]	9278	9800
Gesamtaktivität [Ci]	α 0,17 β 1,9	α 0,09 β 140
Durchschnittsaktivität [Ci/m ³]	α 1,8 · 10 ⁻⁵ β 2 · 10 ⁻⁴	α 0,9 · 10 ⁻⁵ β 1,4 · 10 ⁻²
Mittelaktive Wässer [m ³] (angeliefert in Tankwagen)	53	120
Gesamtaktivität [Ci]	α 0,99 β 59	α 2,5 β 460
Durchschnittsaktivität [Ci/m ³]	α 1,9 · 10 ⁻² β 1,12	α 2,1 · 10 ⁻² β 3,8
Mittelaktive Wässer [l] (angeliefert im Cendrillon)	33	-
Gesamtaktivität [Ci]	α+β 120	-
Restaktivität der dekontaminierten Abwässer:		
Gesamtaktivität [Ci]	α 3,2 · 10 ⁻⁴ β 1,8 · 10 ⁻²	α 1,5 · 10 ⁻⁴ β 2 · 10 ⁻²
Durchschnittsaktivität [Ci/m ³]	α 3,4 · 10 ⁻⁸ β 1,9 · 10 ⁻⁶	α 1,5 · 10 ⁻⁸ β 2 · 10 ⁻⁶

Tabelle 2 Aktivitätsverteilung der radioaktiven Abwässer 1968

Aktivitätskonzentration ($\alpha + \beta$) [Ci/m ³]	schwachaktive Wässer [o/o]	mittelaktive Wässer [o/o]
10 ⁻⁷ bis 10 ⁻⁶	2,4	-
10 ⁻⁶ bis 10 ⁻⁵	22,5	-
10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁴	42,5	-
10 ⁻⁴ bis 10 ⁻³	28,5	5,8
10 ⁻³ bis 10 ⁻²	3,9	20,2
10 ⁻² bis 10 ⁻¹	0,2	20,4
10 ⁻¹ bis 1	-	28,5
1 bis 10	-	21,6
10 bis 100	-	3,5
Gesamtmenge	9278 m ³	53 m ³

Tabelle 3 Herkunft der radioaktiven Abwässer (1968)

	schwachaktiv [m ³]	mittelaktiv [m ³]
Reaktor FR 2	1129	5,32
Reaktor MZFR	1933	0,71
Institut f. Radiochemie	1177	0,86
Institut f. Heiße Chemie	584	0,45
Heiße Zellen (Reaktorbetr.)	1637	19,32
Gerätedekontamination	1136	11,85
Veraschung	333	-
Tankspülwässer	-	6,29
Andere Institute	1349	7,52
Auswärtige Anlieferer	-	0,68

Tabelle 4 Betriebskosten in DM pro Kubikmeter radioaktives Abwasser in den Jahren 1968 und 1967

Jahr	1968	1967
Personal	25,00	21,60
Material, Chemikalien	11,70	6,40
Strom, Dampf, Preßluft, Heizung, Frischwasser	11,30	8,40
Instandhaltung	6,00	8,30
Allgemeine Umlagen (Wäscherei, Abwasser, Reinigung, Wache, Feuerwehr, Busse, Kantine, Hauptlager usw.)	7,00	9,10
Besondere Dienste (Lager für radioaktive Abfälle, Geräte- dekontamination, Strahlen- schutz, Atemschutzzentrale)	37,80	38,00
Verwaltungskosten	3,20	3,20
Abschreibungen:		
Eigene (Gebäude u. Einricht.)	36,00	57,50
Rohrbrücke	6,50	-
Umgelegte Abschreibungen anderer Betriebe und Ab- teilungen	17,50	25,50
Gesamt	162,00	178,00

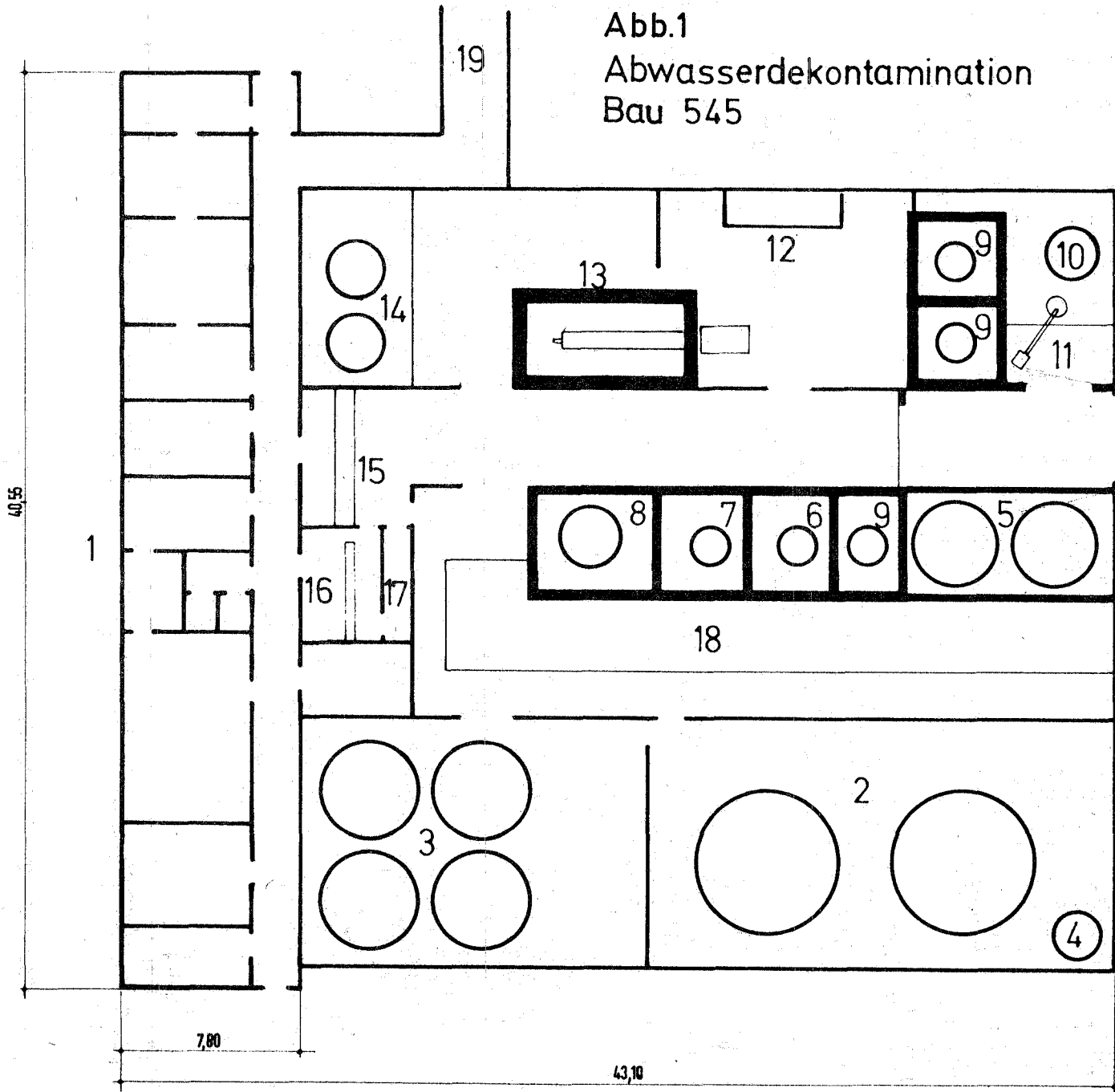
Beschreibung der neuen Anlagen

Der Grundriß des neuen Betriebsgebäudes ist in Abb. 1 dargestellt. Seine Ausstattung ist bereits im Vorjahr beschrieben worden [1]. Derzeit ist nur ein neu beschaffter Verdampfer mit einer Leistung von 4,5 t/h in Betrieb. Die Fixierung der Verdampferkonzentrate geschieht vorerst noch durch Einrühren in Zement. Das Verfahren soll demnächst durch das Einrühren in Bitumen abgelöst werden. Die Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Bituminierverfahren [2] ist zu Gunsten der Trocknungsschnecke gefallen. Das Gerät ist bestellt und soll 1970 geliefert werden.

Den neuinstallierten Brüdenkompressionsverdampfer mit 4,5 t Stundenleistung zeigt Abb. 2. Seine besonderen Merkmale sind die stehende Bauweise und die Aufteilung der umgewälzten Flüssigkeit in eine große Zahl von Einzelstrahlen zur Vergrößerung der Verdampfungsoberfläche durch einen Sprudelring. Durch die zyklonartige Wirkung des Ringes wird das Mitreißen größerer Tropfen verhindert.

Die Heizung erfolgt durch die aus dem Rohwasser ausgedampften Brüden, die von einem Turbogebläse angesaugt und auf $1,37 \text{ kp/cm}^2$ adiabatisch verdichtet werden, wobei sie eine Temperatur von 137°C annehmen. Nach der Kondensation der Brüden wird ihre restliche Wärme noch im ersten Vorwärmer zur Vorheizung des Rohwassers ausgenutzt. In einem zweiten Vorwärmer erfolgt die weitere Erhitzung des Rohwassers durch die Entlüftungsgase des Hauptwärmeaustauschers.

Abb.1
Abwasserdekantation
Bau 545



- 1 Labor- u. Sozialteil
- 2 Lagerbehälter für rad.akt. Abwasser
- 3 Behälter für dekontaminiertes Abw.
- 4 Natronlaugebehälter
- 5 Vorlagen
- 6 Verdampfer
- 7 Verdampfer (geplante Reserve)
- 8 Spülsäurebehälter
- 9 Konzentratbehälter
- 10 Dekantierbehälter
- 11 Zementierung
- 12 Umfüllbox
- 13 Bituminierung
- 14 Fällbehälter
- 15 Schaltschrank
- 16 Personenschleuse
- 17 Froschmannendusche
- 18 Pumpenraum
- 19 Verbindungsgang nach Bau 547

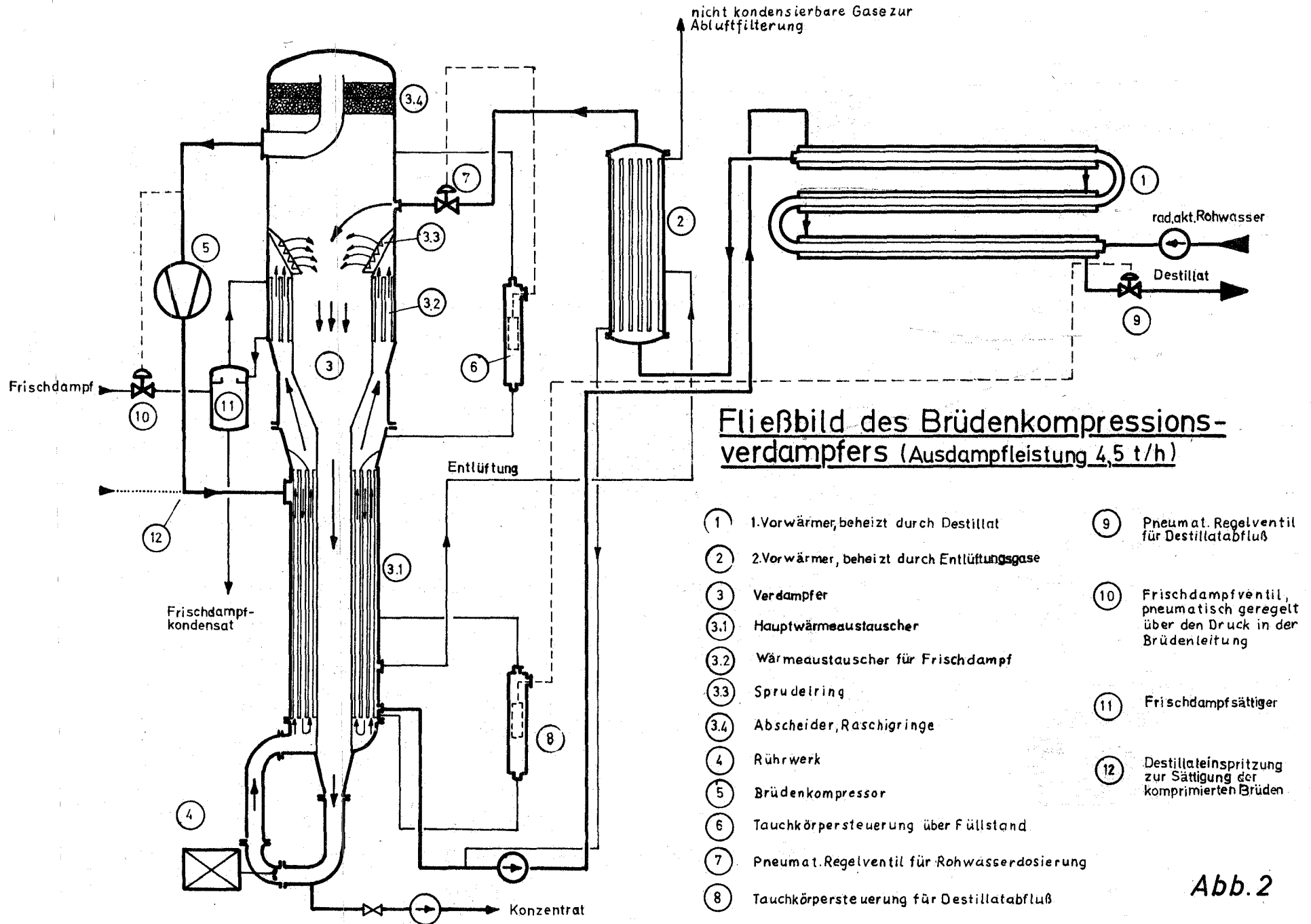


Abb. 2

Abb. 3 zeigt ein Fließbild der Zementiereinrichtung für Verdampferkonzentrate. Die Lösung wird aus dem Konzentratbehälter in Chargen von 100 l mittels Vakuum in das Dosiergefäß gefördert. Von dort fließt sie in den Mischer. Dann wird das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt und mit der Förderschnecke 200 kg Zement zugegeben. Nach etwa 5-min. Mischen wird der Zementbrei in ein 200 l-Faß abgelassen.

Die für die Fixierung der Konzentrate in Bitumen vorgesehene Trocknungsschnecke ist in Abb. 4 dargestellt. Der wirksame Teil der Maschine besteht aus zwei Schnecken aus Nitrierstahl von 120 mm Durchmesser und 5 m Länge, die sich gleichsinnig drehen und mit ihren Gewindegängen ineinandergreifen. Sie sind in einer Reihe von aneinandergeflanschten Gehäusen gelagert, welche mit Dampf beheizbar sind. Die gesamte Schneckenlänge ist in fünf Heizzonen aufgeteilt, deren Temperaturen einzeln regelbar sind; das erste Gehäuse ist gekühlt. Je ein Gehäuse der Heizzonen ist mit Ausdampfstutzen und Kühler zur Kondensation der Dämpfe versehen.

Die Arbeitsweise der Maschine ist folgende: Mit Dosierpumpen werden gleichzeitig Konzentrat und heißes Bitumen in das erste Gehäuse geführt. Dieses ist gekühlt, um die Verdampfung beim Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten zu mäßigen. Bitumen und Konzentrat werden von den Schnecken aufgenommen, innig vermischt, auf einen dünnen Film verteilt und gleichzeitig weitertransportiert. Dabei dampft das Wasser über die Stutzen aus. Die Heizzonen haben steigende Temperaturen, damit gegen Ende

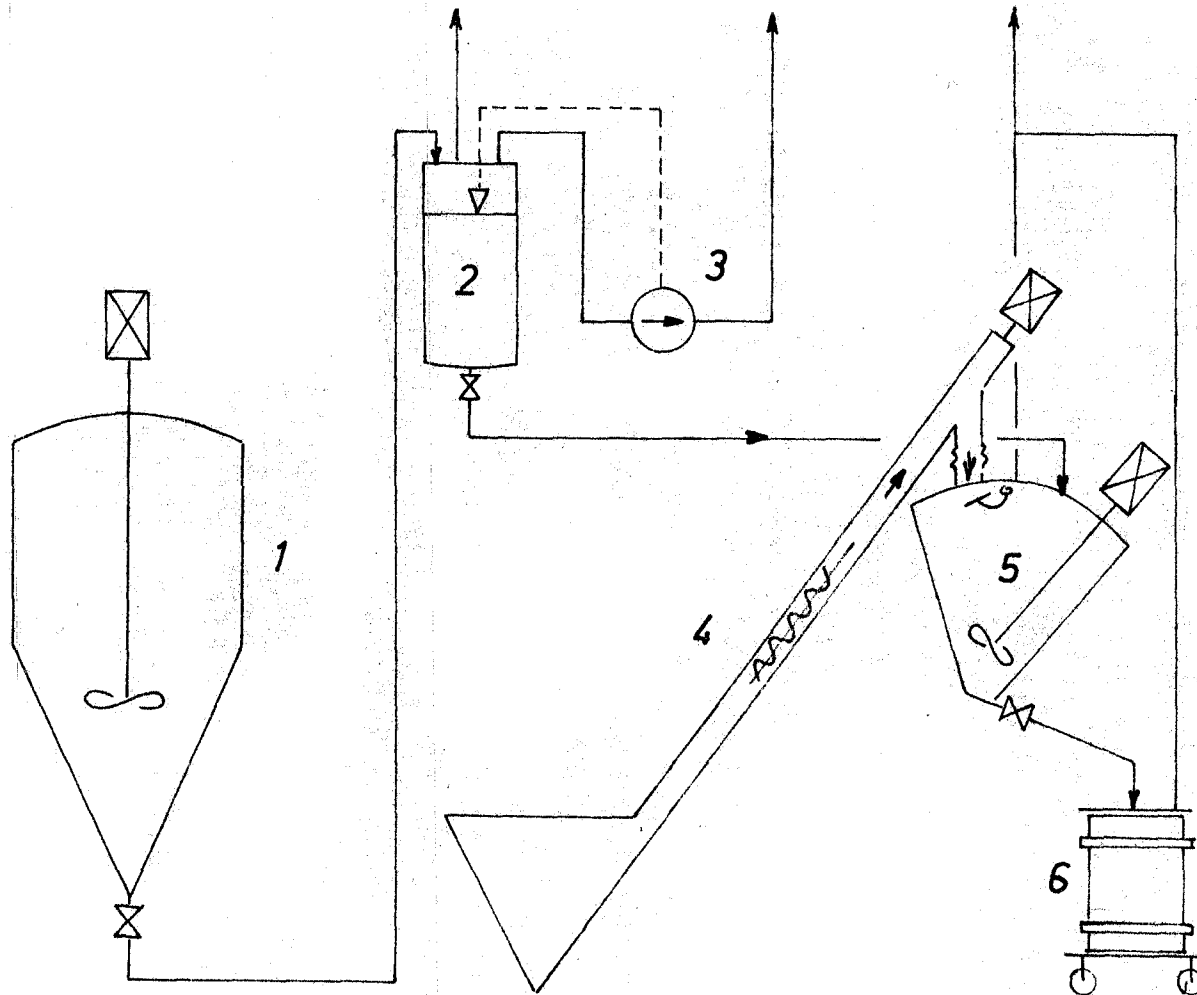


Abb.3

Fließbild der Zementier-
einrichtung für radioaktive
Konzentrate

- 1 Konzentratbehälter
- 2 Dosiergefäß
- 3 Vakuumpumpe
- 4 Zementförderschnecke
- 5 Mischer
- 6 Faß

auch die letzten Wasserreste verdampft werden. Am Ende der Trocknungsschnecke wird das Gemisch von 60 Gew.o/o radioaktiver Trockensubstanz mit 40 Gew.o/o Bitumen in ein Faß gedrückt. Die Anlage ist für eine Stundenleistung von 175 kg Konzentrat mit 20 o/o Salzgehalt ausgelegt.

Eine Kalkulation der Fixierungskosten bei Bitumierung mit Schneckentrocknern verschiedener Leistungen sowie für die Zementierung in Abhängigkeit vom Jahresdurchsatz zeigt Abb. 5. Tabelle 5 zeigt für verschiedene Jahresdurchsätze die jeweils optimale Fixierungsmethode.

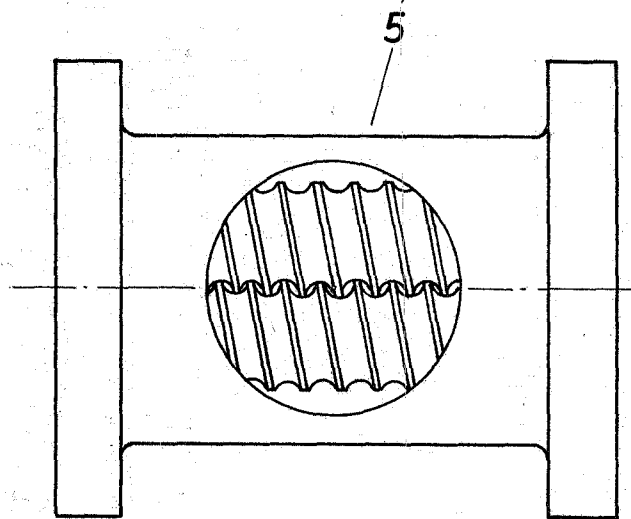
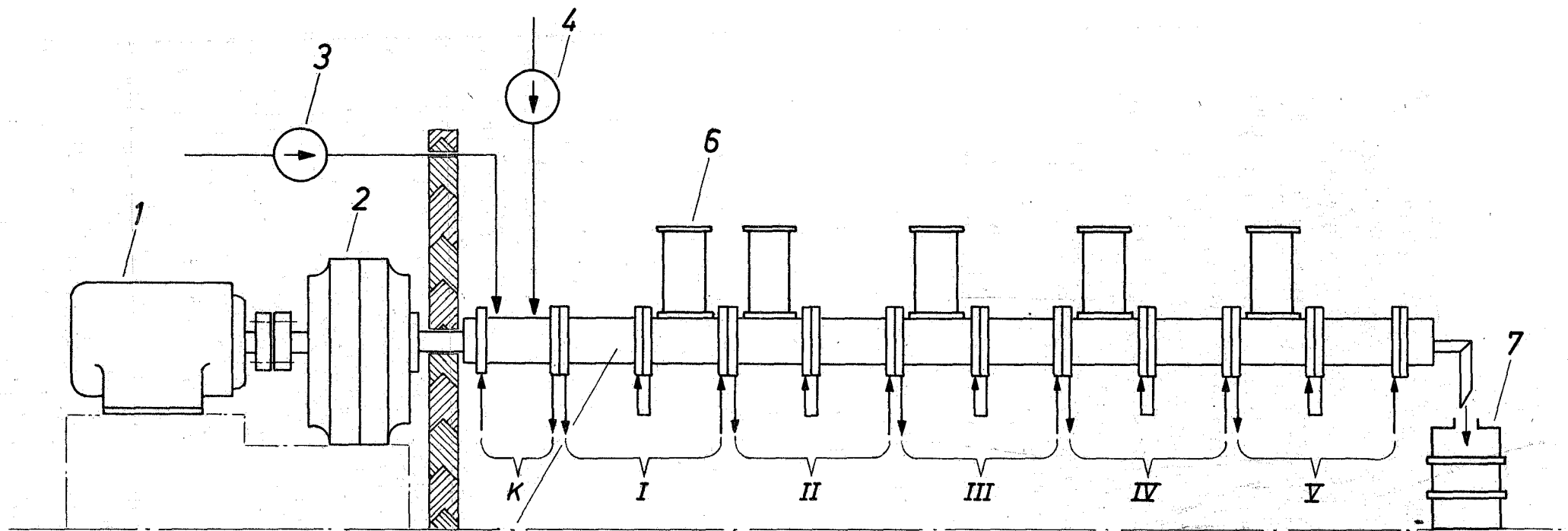


Abb. 4 Zweiteilige Trocknungsschnecke
zum Bituminieren rad.akt. Konzentrate

- 1 Antriebsmotor
- 2 Regelbares Getriebe mit Oelumlaufrückführung
- 3 Bitumendosierpumpe
- 4 Konzentratdosierpumpe
- 5 Schneckengehäuse
- 6 Ausdampfstutzen mit Kondensatoren
- 7 Faß 200l Inhalt
- K Kühlzone
- I-V Heizzonen 120°-180°C steigend

Abb. 5 Kosten der Behandlung von Verdampferkonzentrat mit einem Salzgehalt von 20 Gew.% in Abhängigkeit von der Auslastung der Anlage

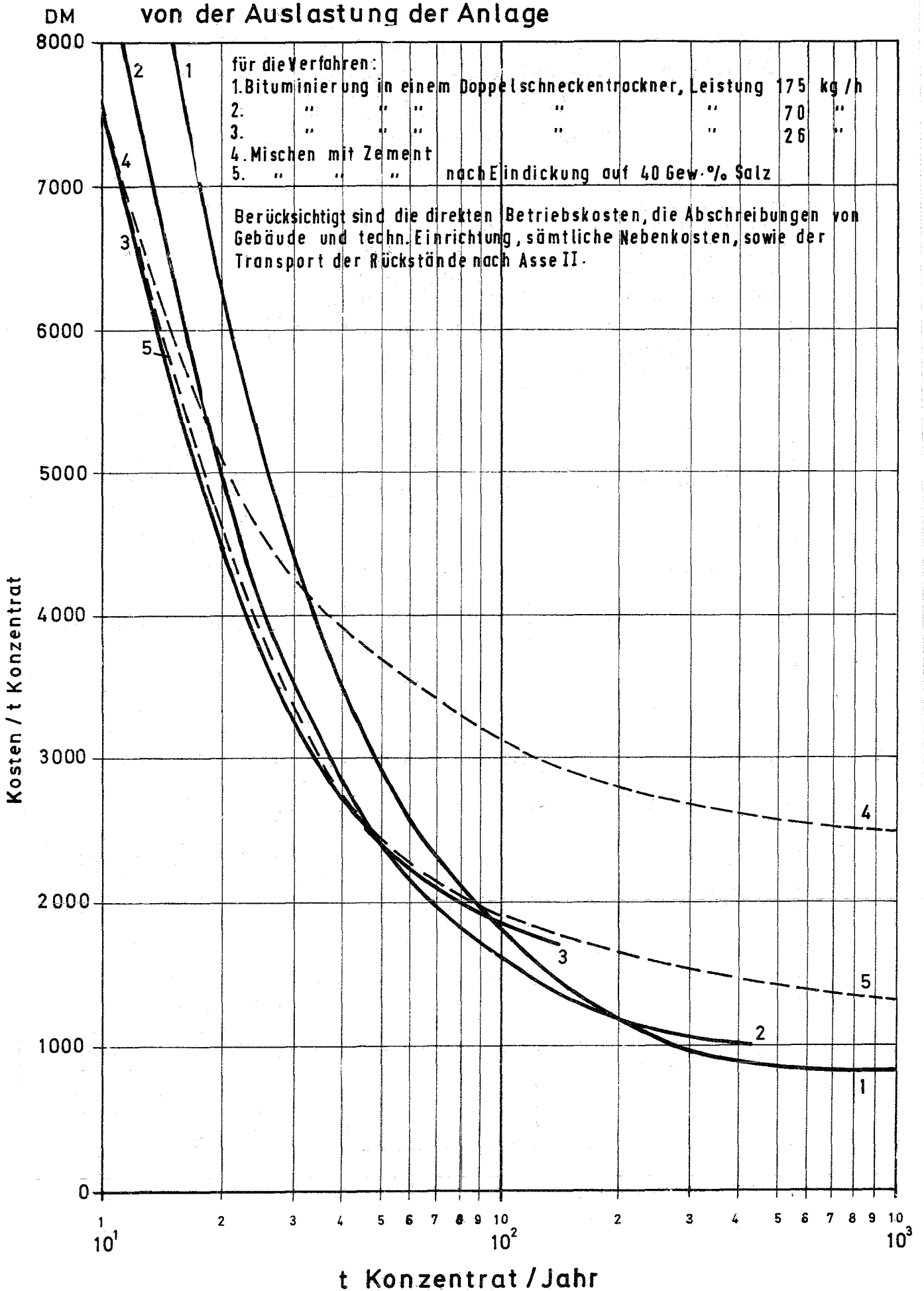


Tabelle 5 Wirtschaftlicher Einsatz von Zementier- und Bituminierverfahren in Abhängigkeit vom Jahresdurchsatz

Rohwasserdurchsatz (durchschnittl. Salzgehalt 0,2 Gew.o/o) [t/Jahr]	entspr. Menge Verdampferkonzentrat (durchschnittl. Salzgehalt 20 Gew.o/o) [t/Jahr]	Verfahren
<1000	<10	Zementierung des 20-proz. Konzentrates ohne vorherige Eindickung
1000-5000	10-50	Eindickung des 20-proz. Konzentrates auf 40 Gew.o/o Salzgehalt, anschließend Zementierung oder Bituminierung des 20-proz. Konzentrates in einer Doppelschnecke (Leistung 26 kg Konzentrat pro Stunde)
5000-15000	50-150	Bituminierung des 20-proz. Konzentrates in einer Doppelschnecke (Leistung 70 kg Konzentrat pro Stunde)
15000-70000	150-700	Bituminierung des 20-proz. Konzentrates in einer Doppelschnecke (Leistung 175 kg Konzentrat pro Stunde)

Betriebserfahrungen mit der neuen Verdampferanlage

Die Energiekosten im neuen 4,5 t-Verdampfer betragen DM 2,95 pro m³ Rohwasser. Davon entfallen DM 2,40 auf elektrische Energie für den Kompressor, DM 0,35 auf elektrische Energie für die Umwälzpumpe und DM 0,20 auf Zusatzdampf. Ein weiterer Frischdampfverbrauch entsteht jeweils beim Anheizen des Verdampferinhaltes.

Um die Korrosion auf ein Mindestmaß zu beschränken, wird der Verdampfer bei pH 10,5 bis 11 betrieben. Unter diesen Verhältnissen tritt sehr starke Schaumbildung auf, wenn detergentienhaltige Abwässer (z.B. aus der Wäscherei oder der Gerätedekontamination) vorliegen. Zur Bekämpfung des Schaumes müssen Antischaummittel zugegeben werden. Früher wurde eine wässrige Emulsion von Siliconen verwendet. Sie hat sich nicht bewährt, weil sie sich in dem stark salzhaltigen Wasser entmischte und klebrige Klumpen bildete. Neuerdings wird ein kondensiertes Propylenoxid eingesetzt, das in Mengen bis zu 60 l pro 9000 l Verdampferinhalt zugegeben wird. Manchmal ist auch dieser Zusatz ohne Erfolg; dann hilft nur die zusätzliche Beigabe von 2 bis 3 l eines relativ teuren Siliconöls.

Wegen der hohen Härte des im Kernforschungszentrums verwendeten Leitungswassers (16°dH) bilden sich beim Verdampfen große Mengen von Kesselstein. Sie setzen sich hauptsächlich an den Heizflächen des Vorwärmers ab. Nach jeweils hundert Betriebsstunden hat sich der Wärmedurchgang so sehr verschlechtert, daß der Frischdampfverbrauch steigt; gleichzeitig verläßt das Destillat den Vorwärmer mit hohen Temperaturen, die der Lackbeschichtung der Destillatbehälter nicht zu-

träglich sind. Sobald das der Fall ist, werden die Vorwärmer über eine Ringleitung mit 30-proz. Salpetersäure gespült. Der Verdampfer wird nach jedem Verdampferzyklus mit Salpetersäure gereinigt. Die Reinigungsintervalle können durch Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat zum Rohwasser verlängert werden. Der dadurch erhöhte Gehalt an suspendierten Stoffen verursacht keine merkliche Abnahme der Verdampferleistung; es besteht allerdings eine gewisse Gefahr von Verstopfung an engen Stellen nach längerem Stillstand des Rührwerks.

2.2 Transport, Behandlung und Lagerung fester radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Der Anfall fester schwach radioaktiver Abfälle stieg im Jahre 1968 um rund 13 o/o; die Werte sind in Tabelle 6 und Abb. 6 zusammengestellt. Eine starke Steigerung zeigte der Anfall mittelaktiver und kernbrennstoffhaltiger Abfälle. An das Endlager im Salzbergwerk Asse II konnten 1968 wegen Umbauarbeiten nur $86,8 \text{ m}^3$ abgegeben werden.

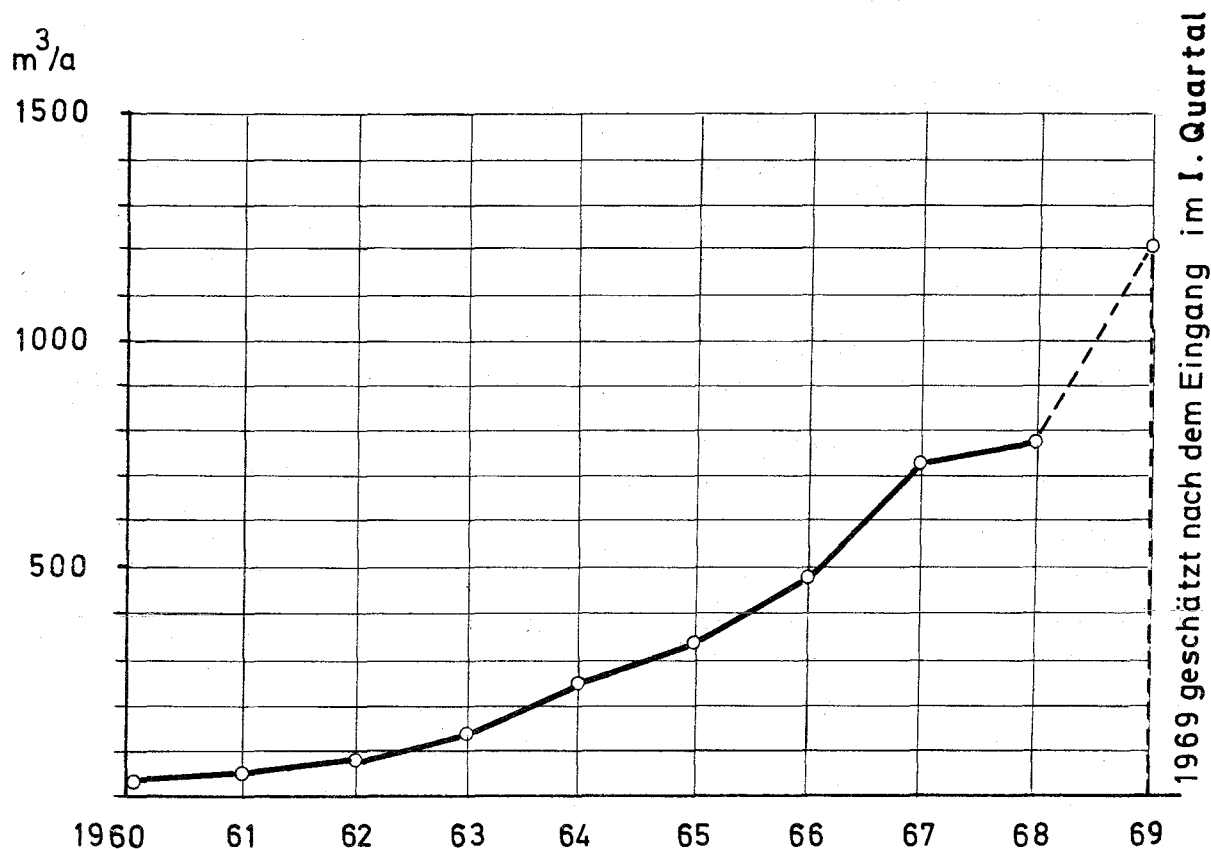


Abb.6 Anfall fester radioaktiver Abfälle(einschließlich Rückstände der Einengung) seit 1960

Tabelle 6 Anfall fester radioaktiver Abfälle im Jahre 1968
und Vergleichszahlen des Vorjahres

Abfallart	Menge 1968 [m ³]	Menge 1967 [m ³]	Änderung [o/o]
Eingang aus dem KFZ	730,3	648,0	+ 13
davon Schlämme	136,4	149,4	- 8,7
brennbare Abfälle	411,5	385,5	+ 6,9
paketierbare Abfälle	125,0	91,5	+ 37
Rückstände aus der Einengungsanlage (Asche u. paketierte Abfälle)	36,8	58,6	- 37
Kernbrennstoffhaltige Abfälle	49,2	19,2	+ 156
Mittelaktive feste Abfälle	8,2	4,4	+ 86
Mittelaktives Abwasser	47,6	94,6	- 49,6
Kernbrennstoffhaltiges Abwasser	6,5	2,5	+ 285
Kontaminierte Lösungs- mittel	2,0	-	-
Ausgang an Endlager	86,8	640,4	-

Die Steigerung der Transportleistungen sowie die Zunahme der Bestände im Lager für radioaktive Abfälle sind in den Abbildungen 7 bis 10 dargestellt. Trotz der größeren Abfallmenge konnten die Arbeiten mit einer von 7 auf 6 Mann verringerten Belegschaft durchgeführt werden. Die höhere Aktivität der Abfälle bewirkte die Vermehrung der Umladevorgänge in der Abschirmzelle von 110 auf 176. Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter betrug im gesamten Jahr durchschnittlich 1,55 rem, im Höchstfall 2,36 rem.

Neben ihren eigentlichen Aufgaben wendete die Transportgruppe 1200 Stunden für inaktive Transporte auf. In erster Linie handelte es sich dabei um das Ausfahren der Wäsche für die Wäscherei sowie um Materialtransporte für die Geräte- und Abwasserdekontamination.

In der Einengungsanlage konnte die Jahresleistung trotz verschiedener Umbauten annähernd auf dem Vorjahresstand gehalten werden. Die Betriebsdaten sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Verschiebung der Einengungsfaktoren gegenüber dem Vorjahr resultiert daraus, daß ein Teil der Abluftfilter neuerdings in brennbare und unbrennbare Teile zerlegt wird, so daß sich insgesamt ein besserer Einengungsfaktor ergibt. Die Leistung der Veraschungsanlage ist stärker gestiegen als in Tabelle 7 zum Ausdruck kommt, da sich durch besseren Füllungsgrad der Behälter das spezifische Gewicht des brennbaren Abfalls von $0,11 \text{ t/m}^3$ auf $0,16 \text{ t/m}^3$ geändert hat.

Die Versuche zur trockenen Rauchgasfilterung durch keramische Filterelemente wurden 1968 weitergeführt. Nachdem es in Zusammenarbeit mit einer Herstellerfirma

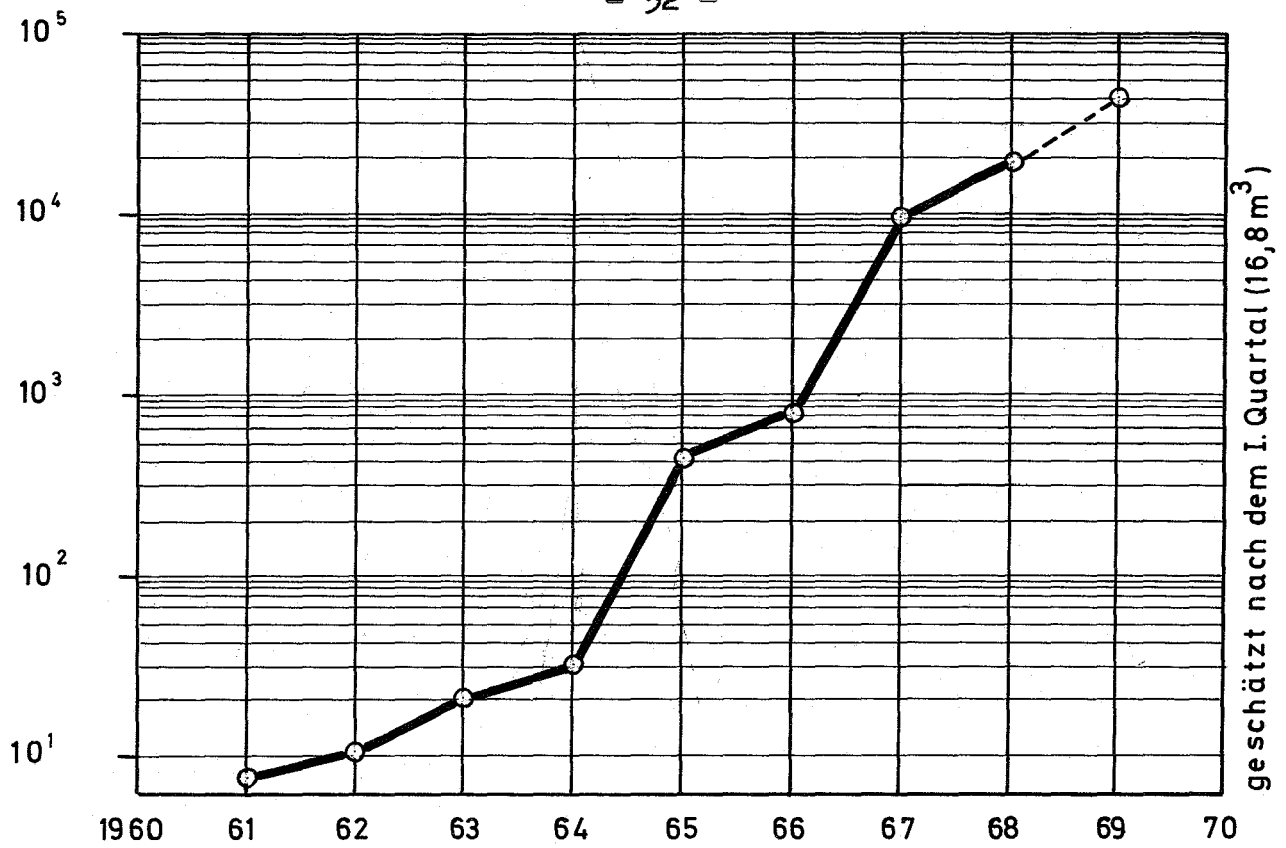


Abb.7 Aktivität der eingelagerten Abfälle am Jahresende

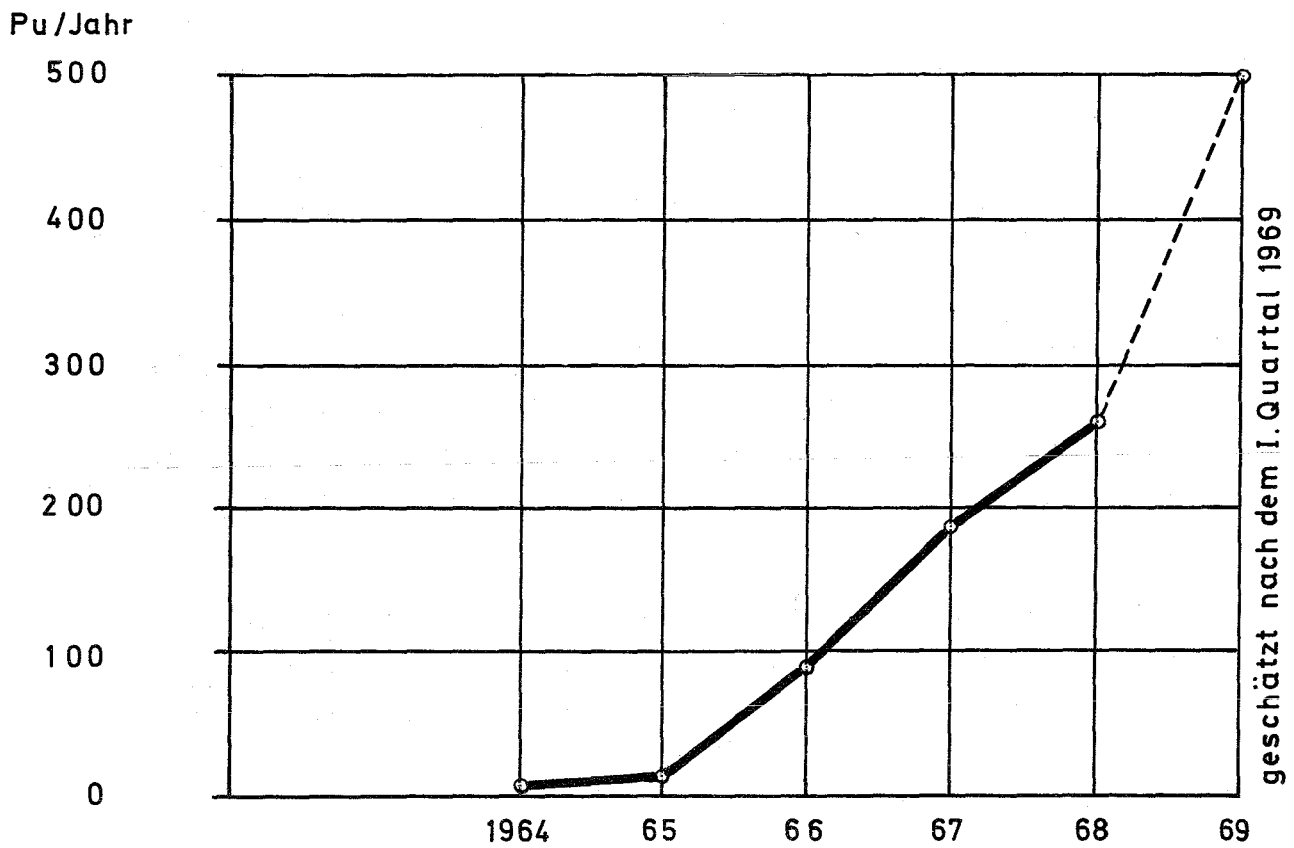


Abb.8 Plutonium-Gehalt der eingelagerten radioaktiven Abfälle

Abb.9 Transportleistung umgerechnet auf
200 Ltr. Fässer / Tag

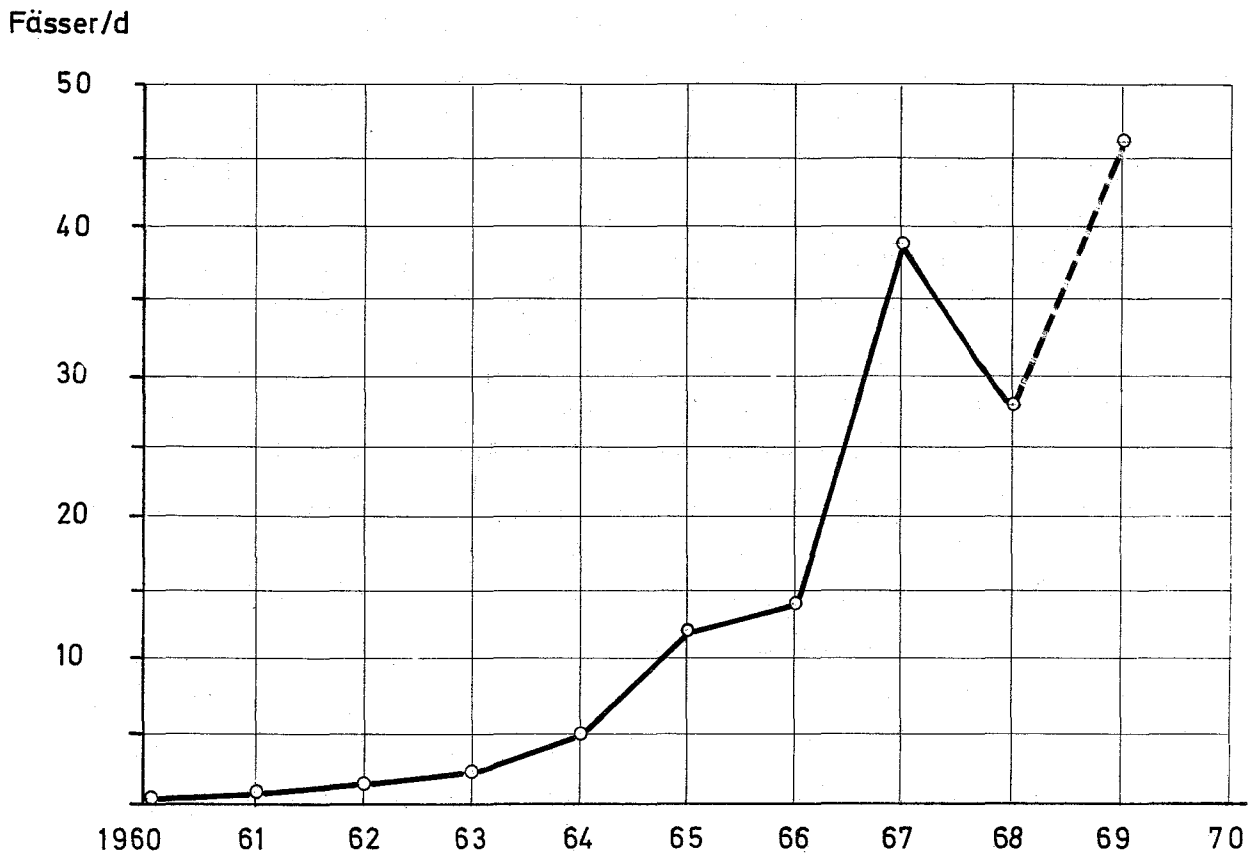
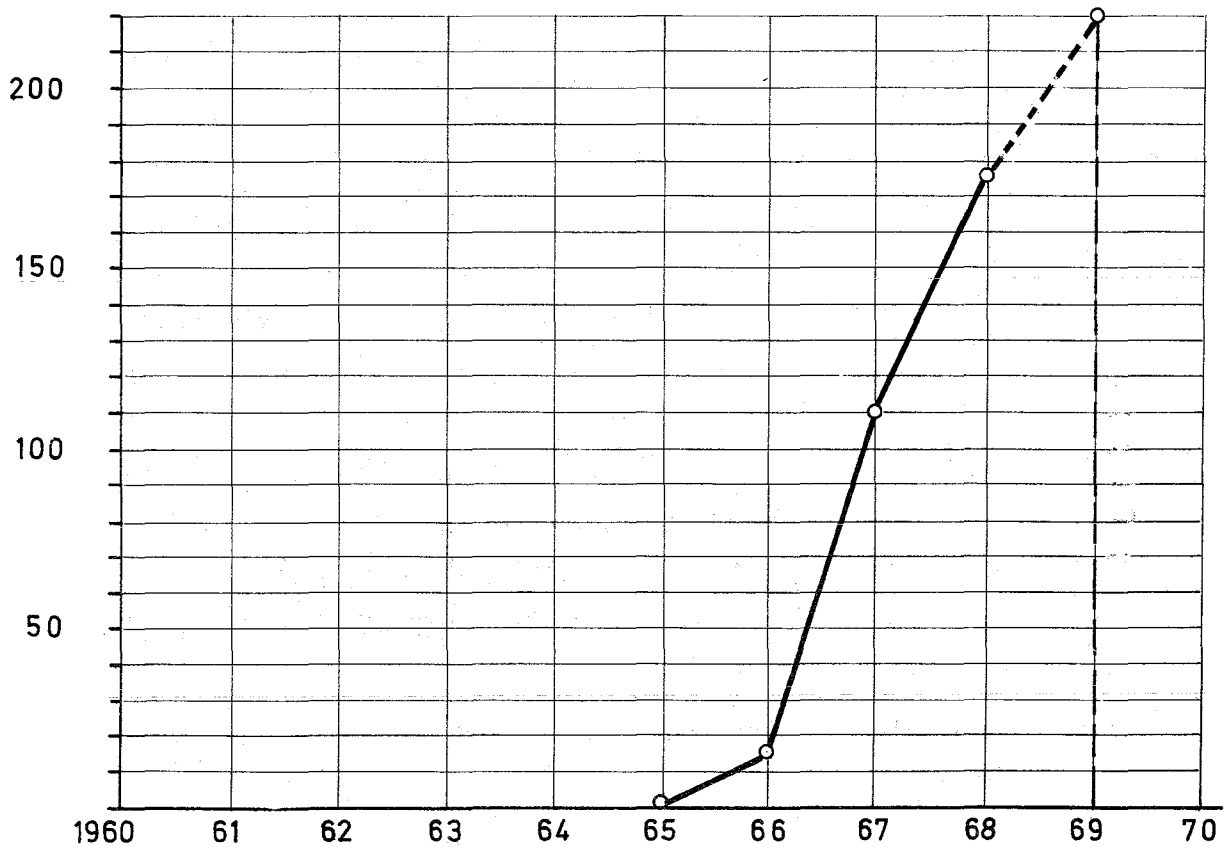


Abb.10 Transporte mittelaktiver Abfälle
in Bleiflaschen pro Jahr

Zahl der
Bleiflaschen



gelingen war, die Lebensdauer der Filterkerzen auf vier bis sechs Wochen zu steigern, wurde im Herbst die gesamte Filterung auf keramische Filter umgestellt. Dies führte zu einer wesentlichen Vereinfachung des Betriebes und erhöhte die Betriebssicherheit der Anlage erheblich. Gegen Ende des Jahres konnten die keramischen Elemente auch als Feinfilter eingesetzt werden. Die in den Abgasen gemessenen Aktivitätswerte waren so niedrig, daß auf eine Filterung durch Feinfilter verzichtet werden konnte. Durch Anschaffung eines leistungsfähigen elektrischen Luftvorwärmers sollen die alten Sackfilter, die derzeit noch beim Anfahren der Anlage eingeschaltet werden müssen, völlig überflüssig werden. Der Anfall an mittelaktiven Abwässern in der Veraschungsanlage ist infolge der Einführung der trockenen Rauchgasreinigung auf die Hälfte zurückgegangen.

Zur Überwachung des Ofenbetriebes wurden ein CO_2 - und CO-Schreiber eingebaut. Weitere Verbesserungen wurden an der Ofenbeschickungsanlage sowie an der Paketierpresse vorgenommen.

Die Presse mußte etwa 4 Monate stillgelegt werden, um dringende Reparaturarbeiten auszuführen. Dabei wurde die Lagerung des Massezylinders so geändert, daß in Zukunft kein Wasser oder Schmutz mehr in die Lager eindringen kann.

Auch 1968 kam es zu keiner größeren Personen- oder Gebäudekontamination. Die Mitarbeiter der Einengung erhielten im Laufe des Jahres im Durchschnitt eine Strahlendosis von 1,75 rem, im Höchstfall 2,5 rem.

Die Planungsarbeiten für die neu zu errichtende Betriebsanlage waren am Jahresende soweit abgeschlossen, daß im Frühjahr 1969 mit dem Bau begonnen werden kann.

Tabelle 7 Betriebsdaten der Einengungsanlage
1968 und 1967

Art der Leistung	1968	1967
Gesamtmenge der eingeengten Abfälle	476,3 m ³	505,3 m ³
davon verascht	394,2 m ³	391,5 m ³
paketierte	82,1 m ³	113,8 m ³
Einengungsfaktor-Veraschung	1 : 79	1 : 89
Einengungsfaktor-Paketierung	1 : 2,6	1 : 2,2
Zahl der Betriebsschichten	345	385
Zahl der Reparaturschichten	130	138
Entleerte Behälter	1945	2176
Zahl der Mitarbeiter	10	11

2.3 Gerätedekontamination

M. Kienhöfer

Übersicht über den laufenden Betrieb

Der Durchsatz der Gerätedekontamination stieg im Jahre 1968 auf 2500 Teile mit einem Neuwert von 4,2 Millionen DM; das bedeutet, bezogen auf den Wert, eine Steigerung von fast 15 o/o gegenüber dem Vorjahr. Der Gesamtwert der von 1960 bis 1968 dekontaminierten Teile erreicht damit etwa 11 Millionen DM.

Hauptlieferant mit einem Anteil am Neuwert von 40 o/o waren die Heißen Zellen, bei denen es sich hauptsächlich um die Dekontamination von Manipulatoren handelte. An zweiter Stelle stand der Forschungsreaktor FR 2 mit etwa 20 o/o, von dem insbesondere Brennelementtransportteile und Pumpen kamen. Stark zugenommen haben die Aufträge von außerhalb des Zentrums. Sie hatten einen Anteil von 10 o/o, bezogen auf die aufgewendete Stundenzahl und von 25 o/o, bezogen auf den Wert der bearbeiteten Teile.

Der Anfall von Teilen, die mit α -Strahlern, hauptsächlich Plutonium, kontaminiert sind, ist stark angestiegen. Da die hierfür vorgesehenen Dekontaminationsanlagen noch nicht fertiggestellt sind, konnte nur ein geringer Teil der angelieferten Geräte bearbeitet werden. Trotzdem betrug ihr Anteil am Gesamtdurchsatz 10 o/o. Auch die Anlage zur Zerkleinerung von sperrigen Abfällen konnte noch nicht in Betrieb genommen werden; diese Teile mußten

zur Zwischenlagerung in das Lager für radioaktive Abfälle gegeben werden. Insgesamt warteten dort am Ende des Jahres 40 m³ sperrige Abfälle, 20 plutoniumkontaminierte Gloveboxen und 10 Fässer mit kontaminierten Geräten und Werkzeugen auf ihre Bearbeitung.

Der Personalstand hat im Jahre 1968 um 2 Mitarbeiter auf 15 zugenommen. Insgesamt konnten 6800 Dekontaminationsstunden abgerechnet werden. Daneben wurden 500 Stunden in der Dekontaminations-Einsatzgruppe und 400 Stunden im Kerntechnischen Hilfszug geleistet. Für die Inbetriebnahme der neuen Anlage wurden 3100 Stunden aufgewendet.

Die Strahlenbelastung des Personals ist auf durchschnittlich 2 rem pro Jahr gestiegen und betrug in einigen Fällen sogar 3 rem.

Unter den Dekontaminationsverfahren überwiegt nach wie vor das Beizen mit Säuren. Infolge der Zunahme des Anteils größerer Geräte stieg die Verwendung von Beizpasten zur Dekontamination. Das Verfahren des Elektropolierens von Brennelement-Oberteilen konnte verbessert werden. Eine neuartige Anlage für das Naßsandstrahlen hat sich bewährt; die Reinigungswirkung und die polierende Abtragung entsprachen den Erwartungen. Neu eingeführt wurde das Hochdruckstrahlverfahren. Hierbei wird eine Beiz- und Reinigungslösung von 40°C mit einem Strahldruck von 10 bis 80 atü auf die Teile gespritzt. Die erwartete gute Reinigungswirkung hat sich bestätigt. Das Verfahren soll im nächsten Jahr weiter angewendet und untersucht werden.

Beschreibung der neueingerichteten Dekontaminations- anlage

Nach dreijähriger Bauzeit konnte 1968 der Neubau der Gerätedekontamination in Betrieb genommen werden. Die bisher benutzte Anlage wurde stillgelegt; ein großer Teil der Einrichtung wurde demontiert und im Neubau wieder aufgebaut.

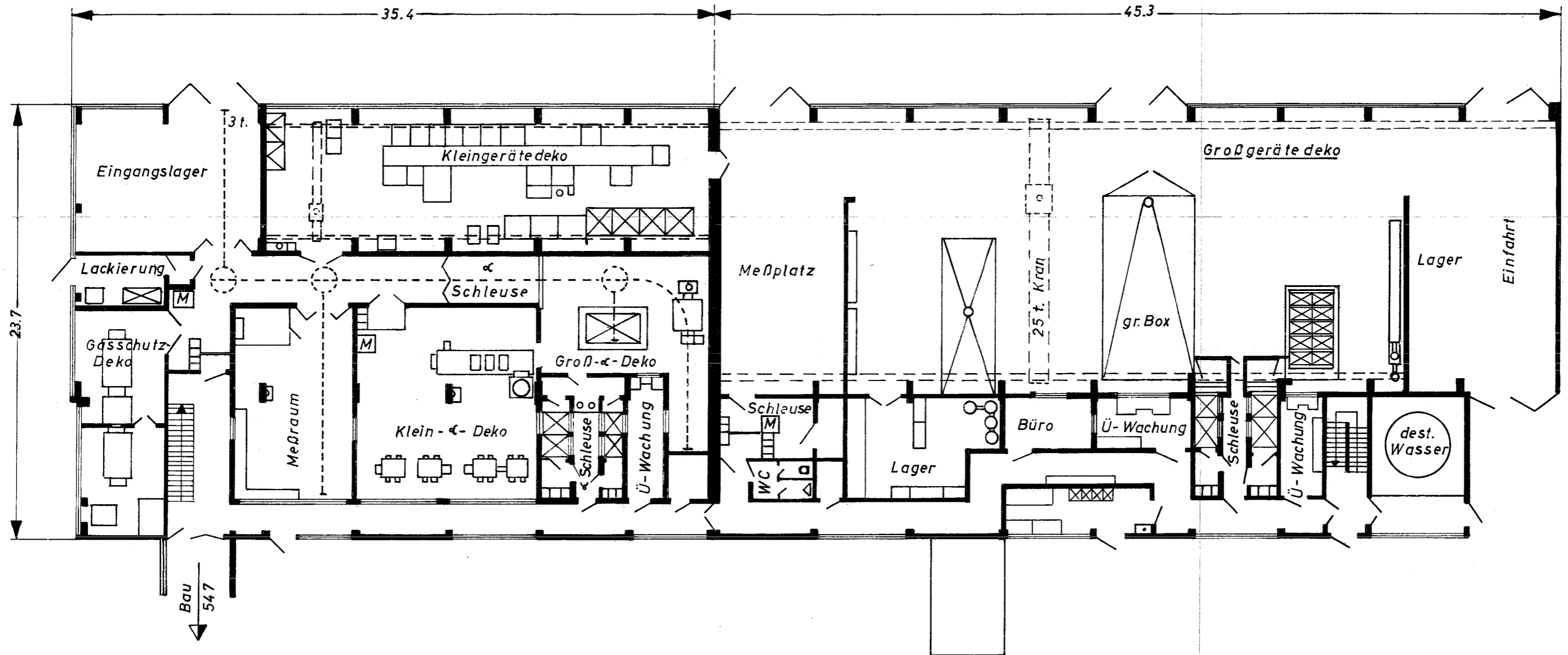
Die neue Anlage ist in erster Linie für die Dekontamination von β - γ -kontaminierten Groß- und Klein-geräten vorgesehen. Daneben sind besondere Räume für die Behandlung von α -kontaminierten Geräten vorhanden. In diesen Räumen werden auch sperrige Abfälle zerkleinert und in Fässer einbetoniert. Weiterhin sind zwei Räume vorhanden mit Boxen für die Bearbeitung von Gasschutzanzügen, Atemgeräten und Gasmasken; in einer Lackierbox können kontaminierte Geräte zur Fixierung der Kontamination lackiert werden.

Den Grundriß des Erdgeschosses der neuen Gerätedekontamination zeigt Abb. 11. Das Gebäude ist voll unterkellert. Hier befinden sich die Sammelstationen für Abwasser und Lösungsmittel, die Vorratsbehälter für Chemikalien sowie die Heiz- und Elektrostation. Die Lüftung ist in den beiden Obergeschossen untergebracht.

In der Großgerätedekontamination können Teile bis zu 10 m Länge, 4 m Breite und 3 m Höhe bearbeitet werden. Ein Flächenkran kann Geräte bis zu 25 t befördern; schwerere Teile (maximal 85 t) müssen auf Tiefladern durch das Außentor direkt in die große Arbeitsbox eingefahren und dort mit Hydrau-

Abb.11 Gerätedekontamination - (Bau 548)

Erdgeschoß



Maßstab 1:200
10.12.1969 ka.

likhebern abgesetzt werden. Es sind zwei Dekontaminationsboxen mit einer Grundfläche von 5 x 10 und 3 x 5 m vorhanden, die von oben beladen werden können. Die Überwachung der Arbeiten erfolgt von besonderen Räumen an der Stirnseite der Boxen aus. Neben diesen Arbeitsboxen sind noch ein Beizbecken für Rohre von 8 x 0,5 m, ein Demontagebecken von 7,5 x 2,5 x 2,5 m und verschiedene kleinere Reinigungsbecken vorhanden. In der Durchfahrt an der Ostseite der Halle ist auch die Dekontamination von Tiefladern und Tankfahrzeugen bis 15 m Länge möglich.

Die Kleingerätedekontamination ist für die Bearbeitung von Teilen bis zu einer Länge von 1 m, einer Breite von 0,8 m und einem Gewicht von 250 kg eingerichtet. Für die notwendigen Arbeiten dient eine Serie von Gloveboxen, die miteinander durch einen Transporttunnel verbunden sind. Es sind eine Eingangsbox, eine große (2 x 1,5 m) und drei kleine (1,5 x 1 m) Demontageboxen (eine davon mit Blei abgeschirmt), zwei Metallwaschmaschinen, eine Anlage zur Hochdruckstrahlreinigung, eine Läppanlage, eine Trockensandstrahlbox, eine Trockenbox und eine Meßausgangsbox vorhanden. Ferner stehen sechs Beiz- und Reinigungsbecken, zwei Elektropolierbecken und zwei Becken für organische Lösungsmittel zur Verfügung. Empfindliche Teile werden in einem Abzug aus Edelstahl oder in einer separaten Naßsandstrahlanlage behandelt.

Für die Dekontamination von α -kontaminierten Großgeräten und die Zerkleinerung sperriger Abfälle steht ein Raum (10 x 7,5 m) zur Verfügung, der die Bearbeitung von Geräten bis zu 4 m Länge, 2,5 m

Breite und 3 t Gewicht ermöglicht. Das Material wird über eine Schleuse von 5 x 2,5 m eingebracht. Für den Zugang des Personals ist eine große Froschmannschleuse vorhanden. Im Boden des Arbeitsraumes ist ein Tauchbecken von 3 x 2 x 2,5 m eingelassen, das gegen den Raum durch eine Absaughaube und Plastikvorhänge abgesondert ist. Sägen und Scheren dienen der Zerkleinerung von sperrigen Abfällen. Stark plutoniumkontaminierte Gloveboxen werden in einer Stahlbox von 2 x 2 m zerkleinert, an der eine α -dichte Faßschleuse angebracht ist. Dort können die Abfälle in Fässern mit Beton fixiert werden.

In der Anlage für α -kontaminierte Kleingeräte werden vor allem Pu- und Am-kontaminierte Gegenstände aus Gloveboxen sowie α -kontaminierte Manipulatoren behandelt. Dazu dient eine lange Arbeitsbox von 5,5 x 1,2 m, die an der Stirnseite durch eine Tür mit der Großteildekontamination verbunden ist. Über eine α -dichte Faßschleuse mit Doppeldeckel können Abfälle ausgeschleust werden. Zusätzlich stehen zwei Gloveboxen für Sonderarbeiten, z.B. bei Tritiumkontaminationen, zur Verfügung.

Die Rohbauarbeiten dauerten von März 1965 bis April 1966; die Installationen waren bis Ende 1967 verlegt. In der Großgerätedekontamination wurden die ersten inaktiven Versuche im Juni durchgeführt; der aktive Betrieb wurde im August schrittweise aufgenommen. Die Kleingerätedekontamination und die Gasschutzreinigung wurden im September in Betrieb genommen. Die α -Dekontamination konnte 1968 nicht mehr fertiggestellt werden.

2.4 Dekontaminations-Einsatzgruppe

G. Schulte und M. Kienhöfer

Die Dekontaminations-Einsatzgruppe hat im Jahre 1968 49 Einsätze mit insgesamt 5400 Stunden durchgeführt. Gegenüber dem Vorjahr ergibt dies eine Steigerung der Stundenzahl um 35 o/o und der Zahl der Einsätze um 63 o/o. Von den 49 Einsätzen waren 7 echte Unfälleinsätze. 670 Einsatzstunden wurden in Gas-schutzanzügen ausgeführt.

In den meisten Fällen handelte es sich um die Beseitigung kleinerer Kontaminationen. Einige Heiße Zellen wurden gereinigt, um anschließend Umbauten durchführen zu können. Außerdem mußten mehrere Abwasserbehälter dekontaminiert werden.

Die Mannschaft der Einsatzgruppe beteiligte sich an zwei Einsätzen im Rahmen des KTH. Der eine wurde in einem Max-Planck-Institut durchgeführt. Hier mußten zwei ehemalige Radiumlabors freigeräumt und dekontaminiert werden. Der andere Einsatz erfolgte in einer Universitätsklinik, wo durch eine undicht gewordene Radium-Nadel der Lagertresor und mehrere Räume kontaminiert worden waren.

Im Jahre 1968 wurde provisorisch eine aktive Werkstatt eingerichtet. Der Bedarf an Wartungs- und Reparaturarbeiten an aktiven Geräten stieg stark an. Unter den durchgeführten Arbeiten verdienen die Reparaturen von Geräten in Heißen Zellen und das Auswechseln von plutoniumkontaminierten Filtern besondere Erwähnung. Im Jahre 1968 wurden 3500 Stunden für Werkstattarbeiten abgerechnet.

Der Personalstand der Einsatzgruppe hat sich im Jahr 1968 von 7 auf 11 Mann erhöht. Diese Zahl reichte zur Bewältigung der angefallenen Arbeiten nicht aus, sodaß in dringenden Fällen auf Laborpersonal und auf Mitarbeiter der anderen Dekontaminations-Betriebe zurückgegriffen werden mußte. Infolge des Personalmangels konnten nicht alle Arbeiten erledigt werden. Daher mußten in mehreren Fällen Aufträge wegen Geringfügigkeit abgelehnt und nicht so eilige Arbeiten auf das kommende Jahr verschoben werden. Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter lag in der Spitze bei 1,6 rem pro Jahr.

Um die Reparatur kontaminierter Geräte und Maschinen fachgerecht durchführen zu können, ist geplant, die Räume der alten Gerätedekontamination zu einer aktiven Werkstatt umzubauen. Dort sollen Drehbänke, Fräsmaschinen, Pumpenprüfstationen, Schweißgeräte und dergl. aufgestellt und für Arbeiten an aktiven Gegenständen eingerichtet werden. Die Umbauarbeiten sollen im kommenden Jahr beginnen.

3. LABORVERSUCHE

3.1 Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen

W. Kluger

Die Laborversuche über die Fixierung von radioaktiven Verdampferkonzentraten in Bitumen wurden im Jahre 1968 weitergeführt. Im Vordergrund standen Untersuchungen des Auslaugverhaltens bei der Lagerung in Wasser sowie der Strahlenbeständigkeit von salzhaltigen Bitumenproben. Für die folgende Zeit ist vor allem eine Prüfung des Brennverhaltens von nitrathaltigen Bitumenproben sowie eine Untersuchung der Auslaugraten in konzentrierten Salzlösungen⁺⁾ vorgesehen. Eine Zusammenfassung der bisherigen Versuche über die Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen wird als KFK-Bericht erscheinen [3].

1. Das Auslaugverhalten in Wasser

Bei den Auslaugversuchen wurden die Proben⁺⁺⁾ in 1 l-Polyäthylenflaschen mit 0,5 l destilliertem Wasser ohne Rühren ausgelaugt. Das Wasser wurde

⁺⁾ Bekanntlich erfolgt in der BRD die Endlagerung radioaktiver Rückstände in einem Salzbergwerk.

⁺⁺⁾ Die Herstellung der Proben wurde bereits im Vorjahr [4] beschrieben. Sie enthielten in der Regel 80 g Bitumen und 50 g Salz (bezeichnet als 8/5-Proben); der Salzgehalt beträgt also 38,5 Gew.o/o.

in den ersten beiden Wochen täglich gewechselt (mit Ausnahme der Wochenenden) in den folgenden beiden Wochen jeden zweiten Tag (mit Ausnahme der Wochenenden); später alle vier Wochen. Die Auslaugung wurde durch Bestimmung des Natriumgehaltes in der Auslaugflüssigkeit verfolgt. Die Natriumbestimmungen erfolgten flammenphotometrisch mit einem Unicam-Atomabsorptions-Spektralphotometer SP 90 nach dem Emissionsverfahren.

Auslaugeinheiten

Die Auslaugbarkeit von Salzen aus Bitumen kann ausgedrückt werden durch den in einer bestimmten Zeit ausgelaugten Anteil eines in der Probe inkorporierten Indikatorelementes, also durch den Quotienten $\frac{Q}{Q_0}$, wenn Q die ausgelaugte und Q_0 die ursprünglich in der Probe vorhandene Menge ist. Oftmals wird dieser Anteil direkt in Prozenten angegeben. Da $\frac{Q}{Q_0}$ vom Verhältnis Oberfläche zu Volumen der verwendeten Proben abhängt, müssen auch Angaben über die Geometrie der Probekörper gemacht werden, damit die Werte mit den Ergebnissen anderer Laboratorien vergleichbar sind.

Ein anderes Maß der Auslaugung ist die Auslaugrate R_L (Gleichung (1)):

$$R_L = \frac{\text{Fraktion des ausgelaugten Elementes}}{\text{spez.Oberfläche der Probe} \cdot \text{Zeit}} \cdot \frac{Q/Q_0}{F/G \cdot t} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (1)$$

(G: Gewicht der Probe [g], F: Oberfläche der Probe [cm²], t: Zeit [Tage].)

In Fällen, wo die Auslaugung durch reine Diffusionsvorgänge bestimmt wird, läßt sich der Auslaugmechanismus mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D beschreiben. Für die Auslaugung von stabilen, festen Stoffen wurden unter diesen Annahmen Gleichungen folgender Art abgeleitet:

$$\frac{Q}{Q_0} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \cdot \frac{F}{V} \quad (2)$$

(V : Volumen der festen Probe).

Nach dieser Gleichung folgt, daß Q/Q_0 der Quadratwurzel aus der Zeit proportional ist:

$$\frac{Q}{Q_0} = C \cdot t^{0,5}$$

Trägt man die experimentell ermittelten Werte von $\frac{Q}{Q_0}$ gegen t im doppeltlogarithmischen Maßstab auf, so wird eine Gerade erhalten, die die Steigung $0,5$ hat, wenn der Auslaugmechanismus durch Gleichung (2) bestimmt wird.

Ergebnisse der Auslaugversuche

Die Auslaugrate wurde in einer Reihe von Bitumenblöcken gemessen, von denen jeder 38,5 o/o Salz enthielt. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuchsansätze ist in Tabelle 8 zusammengestellt. Tabelle 9 zeigt die gemessenen Auslaugraten, und zwar sowohl den Mittelwert über die gesamte Beobachtungszeit von 255 Tagen als auch den Wert, der am Schluß der Beobachtungsperiode gemessen wurde. Ferner ist die Steigung der Geraden angegeben, die

durch Auftragen von $\log \frac{Q}{Q_0}$ gegen $\log t$ entsteht. Hieraus geht hervor, daß die Auslaugung in vielen Fällen nicht durch die Gleichung (2) wiedergegeben werden kann. Durch die Auslaugversuche konnten die Ergebnisse anderer Autoren bestätigt werden, daß radioaktive Konzentrate, die mit Bitumen fixiert sind, im Hinblick auf eine Auslaugung im allgemeinen um 1 bis 2 Größenordnungen stabiler sind als Zementfixierungen. Jedoch wurden bei einigen Proben auch Auslaugraten gefunden, die mit denen von Zementproben vergleichbar sind.

An einigen Proben wurde beobachtet, daß bei Lagerung der Proben in Wasser eine Quellung auftritt. Besonders stark war dies bei natriumcarbonathaltigen Proben der Fall. Eine Probe mit 38,5 o/o Soda war nach 15 Tagen durch Quellung auf mehr als das doppelte Volumen angewachsen, während eine Probe mit 19,25 o/o Soda und 19,25 o/o Natriumnitrat erst nach längerer Wasserlagerung erkennbare Veränderungen aufwies. Die Abhängigkeit der Quellung von der Zeit ist in Abb. 12 für zwei Proben gleicher Zusammensetzung dargestellt.

2. Untersuchung der Strahlenbeständigkeit

Zur Untersuchung der Strahlenbeständigkeit wurden Bitumenproben mit Elektronen von 10 MeV bis zu einer integralen Dosis von $5 \cdot 10^8$ rad bestrahlt und die Änderung der Härte und Dichte und die Bildung von Gasblasen in der Bitumenmatrix in Abhängigkeit von der Dosis verfolgt. Die Strahlung wurde von einem Elektronenlinearbeschleuniger Varian V 7703

Tabelle 8 Zusammensetzung der für die Auslaugversuche
verwendeten Bitumenproben

Probe Nr.	Salzgehalt (Gew.o/o)		
143	28,7 NaNO ₃ 1,57 Ni(NO ₃) ₂ 0,58 Co(NO ₃) ₂ 0,19 Y(NO ₃) ₃ 0,12 Fe(NO ₃) ₃	1,12 NaMoO ₄ 0,84 CsNO ₃ 0,38 Ba(NO ₃) ₂ 0,17 Sr(OH) ₂ 0,02 Cr ₂ O ₃	3,6 La(NO ₃) ₃ 0,76 ZrO ₂ 0,26 MnO ₂ 0,15 TeO ₂
146	19,25 NaNO ₃	19,25 Ca(NO ₃) ₂	
152	21,2 NaNO ₃ 2,08 Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,15 (NH ₄) ₂ SO ₄	9,04 NaOH 0,39 NH ₄ NO ₃	5,4 Fe(NO ₃) ₃ 0,15 NH ₄ Cl
154	34,4 NaNO ₃	4,1 Na ₂ SO ₄	
156	19,25 NaNO ₃	19,25 NaOH	
157	21,0 Na-citrat 1,5 Ca(NO ₃) ₂	3,43 NaOH 1,8 Ni(NO ₃) ₂	10,0 Fe(NO ₃) ₃ 0,76 CrCl ₃
158	27,0 NaNO ₃ 1,1 Ni(NO ₃) ₂	2,5 NaOH 1,0 Ca(NO ₃) ₂	6,4 Fe(NO ₃) ₃ 0,5 CrCl ₃
159	27,7 Na ₂ SO ₄ 1,1 Ni(NO ₃) ₂	2,2 NaOH 1,0 Ca(NO ₃) ₂	6,1 Fe(NO ₃) ₃ 0,5 CrCl ₃
162	31,65 H ₃ BO ₃	5,7 Na ₃ BO ₃	
163	38,5 Na ₂ C ₂ O ₄	0,05 NaOH	
164	38,25 NaNO ₃	0,25 NaF	
165	19,25 Na ₂ CO ₃	19,25 NaNO ₃	
166	38,5 Na ₂ CO ₃		
167	29,1 NaNO ₃	6,08 NaOH	0,22 NaCl
168	30,68 NaNO ₃ 0,5 NH ₄ NO ₃	3,77 NaOH 0,2 NH ₄ Cl	2,56 Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,2 (NH ₄) ₂ SO ₄
169	15,2 NaOH 0,26 Fe(SO ₄) ₃	1,76 NaNO ₃ 0,17 Fe(NO ₃) ₃	21,6 Al(NO ₃) ₃

Tabelle 9 Ergebnis der Auslaugversuche
(Natrium als Indikatorelement)

Versuch	pH der eingerührten Salzlösung	R_L (Mittel über 255 Tage)	R_L (nach 255 Tagen)	Steigung	Zeitraum (Tage)
143	7	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,3 0,44 0,99	1.- 25. 25.- 53. 53.-255.
146	6,6	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,33 0,05 0,25	1.- 13. 13.-100. 100.-255.
152	12,9	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,28 0,37 0,46 0,56	1.- 10. 10.- 84. 84.-200. 200.-255.
154	7	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	0,25 0,15 0,96	1.- 10. 10.- 73. 73.-255.
156	13,3	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,56 0,26	1.- 20. 20.-255.
157 ⁺)	7	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	0,55 0,49	1.- 10. 10.-255.
158	7	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,38 0,47	1.- 53. 53.-255.
159	7	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,24 0,08 0,38	1.- 14. 14.- 65. 65.-255.
162	7	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,24 0,08 0,38	1.- 14. 14.- 65. 65.-255.
163	7	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,17 0,67	1.- 53. 53.-255.
164	7	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,14 0,06 0,33	1.- 10. 10.- 95. 95.-255.
167	12,8	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,35 0,63	1.- 53. 53.-255.
168	10	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,24 0,15 0,56	1.- 10. 10.- 84. 84.-255.
169 ⁺⁺)	8	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,54 0,21 0,65	1.- 14. 14.- 53. 53.-255.

+) Nach 170 Tagen Quellung

++) Nach 227 Tagen Quellung

erzeugt. Die Bitumenproben hatten die Form von Scheiben mit 4,5 cm Durchmesser und 1 bis 1,4 cm Höhe. Bei jedem Durchgang wurden in den Proben $2 \cdot 10^4$ rad absorbiert. Nach zweihundert Durchgängen (etwa 30 Minuten Bestrahlung) hatten sich die Proben auf etwa 40°C erwärmt. Um eine höhere Erwärmung zu vermeiden, wurden nach dieser Bestrahlungszeit jeweils Pausen von einer halben Stunde eingelegt.

Ergebnis der Bestrahlungsversuche

Wie aus Abb. 13 zu ersehen ist, werden die Härtungseffekte bei Bitumen-Salz-Gemischen erst bei Strahlendosen über 10^8 rad bemerkbar. Auffallend ist in diesem Bereich der große Anstieg der Härte bei einem Calciumnitrat enthaltenden Produkt.

Die Dichten der bestrahlten und unbestrahlten Bitumenproben sind in Tabelle 10 einander gegenübergestellt. Sie wurden durch Wägung der Probestücke in Luft und Wasser (oder Alkohol, wenn die Dichte unter 1 lag) bestimmt. Auch hier fällt das Produkt mit Calciumnitrat wieder aus dem Rahmen. Das in der letzten Spalte der Tabelle 10 angegebene Dichteverhältnis ist ein Maß für die Aufblähung der Proben bei der Bestrahlung.

Die besonders große Strahlenempfindlichkeit der Bitumenproben, die Calciumnitrat enthalten, ist vielleicht auf die Anwesenheit von Wasser zurückzuführen. Untersuchungen an einer unbestrahlten Probe hatten nämlich ergeben, daß das Bitumen-Calciumnitrat-Produkt etwa 8 Gew.o/o Wasser enthält, das als Kristallwasser gebunden ist und bei der Einrührtemperatur von 150°C nicht entfernt wird.

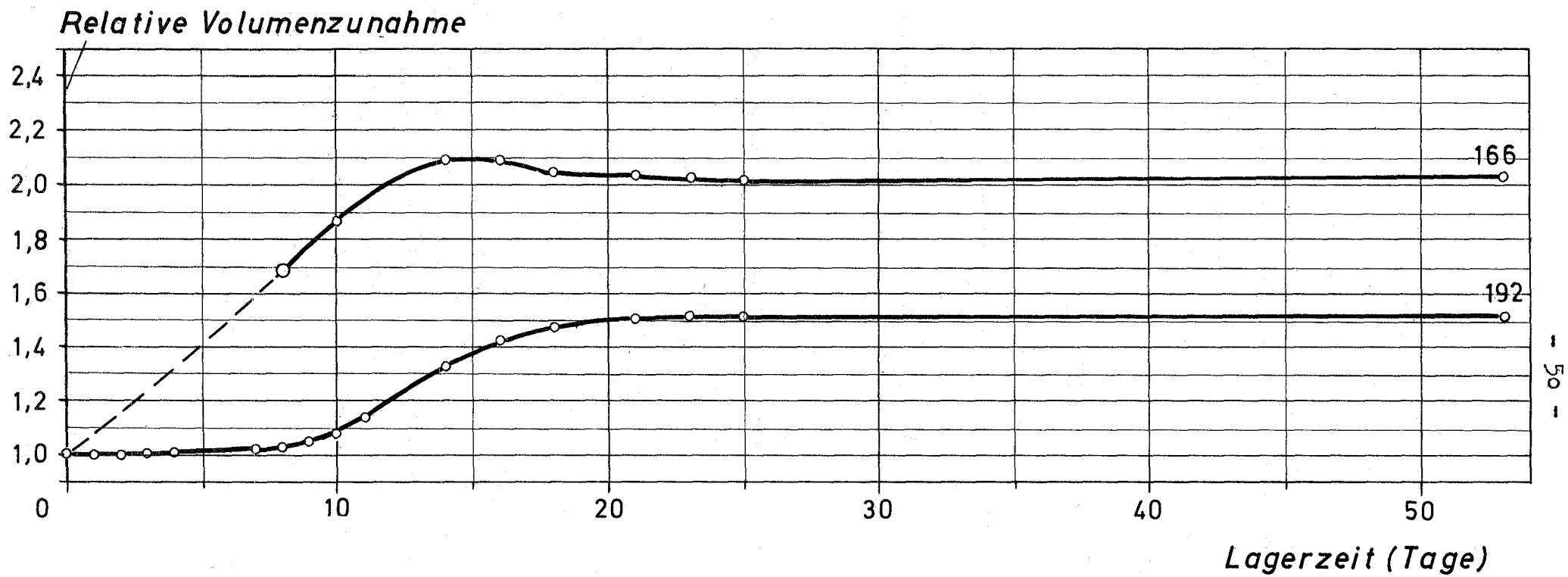


Abb.12 Quellung sodahaltiger Bitumenproben bei der Lagerung in Wasser

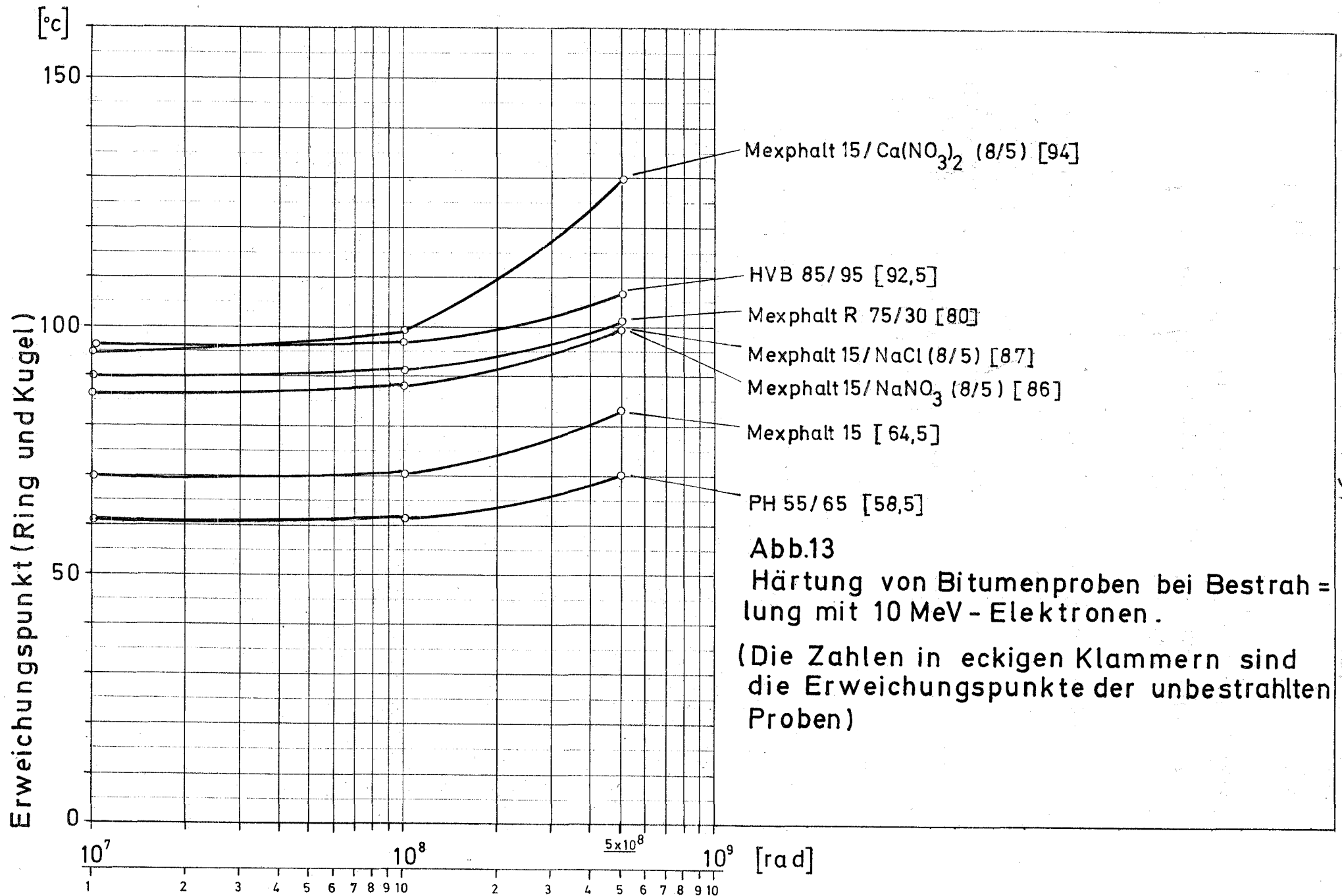


Tabelle 10 Dichte von Bitumenproben vor und nach der Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf $5 \cdot 10^8$ rad

Probe	Dichte		Dichteverhältnis Originalprobe/ bestrahlte Probe
	vor Bestrahlung	nach	
PH 55/65	1,070	1,057	1,01
Mexphalt 15	1,04	0,935	1,11
Mexphalt R 75/30	1,01	0,888	1,14
HVB 85/95	1,034	0,842	1,23
Mexphalt 15 -NaNO ₃ (8/5)	1,29	1,045	1,23
Mexphalt 15 -NaCl (8/5)	1,25	1,005	1,24
Mexphalt 15 -Ca(NO ₃) ₂ (8/5)	1,29	0,902	1,43

3.2 Fixierung radioaktiver Rückstände in Zement

R. Geisel

Die in Karlsruhe anfallenden radioaktiven Verdampferkonzentrate werden seit vielen Jahren durch Vermischen mit Zement verfestigt. Die Kenntnisse über die Möglichkeiten und Grenzen dieses Verfahrens sind jedoch noch lückenhaft. Deswegen wurden in der ADB die im folgenden beschriebenen Untersuchungen begonnen, die sich auch auf die Frage erstrecken, wieweit auch andere Abfallarten mit Zement fixiert werden können.

Im folgenden sind Versuche über die Aufnahmefähigkeit verschiedener Zementsorten und Bindemittelgemische für Wasser und Salzlösung beschrieben. Weiterhin wird eine Kostenübersicht gegeben. Versuche über den Abbindevorgang (Geschwindigkeit und Wärmeentwicklung) sowie über Auslaugraten sind im Gange.

Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Aufnahmefähigkeit wurden 500 g Zement oder Gemische von Zement und verschiedenen Beimengungen mit wechselnden Mengen Wasser oder simuliertem Verdampferkonzentrat gemischt. Letzteres wurde hergestellt durch Lösen von 350 g NaNO_3 , 20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 g KCl und 10 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1000 ml Leitungswasser. Diese Lösung hat einen Salzgehalt von 28,6 Gew.o/o und eine Dichte von 1,20. Das Mischen mit Zement wurde in einer Polyäthylenflasche vorgenommen. Nach 2-min. Rühren wurde die Flasche verschlossen und stehen gelassen. Während der folgenden drei

Wochen wurde der Verlauf der Härtung durch Betasten und durch Abmessen der überstehenden Flüssigkeit verfolgt. Dann wurde, sofern der Block trocken war, die Flasche aufgeschnitten, der Block zur Bestimmung seines Volumens ausgemessen und gelagert. War überstehende Flüssigkeit vorhanden, so wurde diese bestimmt und das Produkt verworfen.

Ergebnisse

Die Aufnahmefähigkeit verschiedener Zementsorten und Bindemittel bzw. deren Gemische für Wasser und imitierte Verdampferkonzentratlösung ist in Tabelle 11 angegeben. Es zeigt sich, daß nicht nur absolut mehr konzentrierte Salzlösung aufgenommen wird als Wasser, sondern auch die gebundene Wassermenge selbst größer wird, wenn sie in Form von Salzlösung vorliegt.

Tabelle 11 Aufnahmegrenzen verschiedener Zementsorten und Bindemittel (jeweils 500 g) für Wasser und imitierte Verdampferkonzentratlösung (28,6 Gew.o/o Salzgehalt; $d = 1,20$)

Bindemittel	Leitungswasser [g]	Salzlösung [ml]	davon Wasser [g]	keine Salzausblühungen bis [ml] Salzlösung
Ölschieferasche	250	350	300	333
Traß-Zement 30/70	300	380	326	380
Putz- und Mauerbinder	300	525	450	408
Sulfathüttenzement Z 375	300	700	600	612
SHZ/Ölschieferasche (50:50) ¹⁾	300	700	600	500
SHZ/PM-Binder ²⁾ (50:50)	-	554	475	525
SHZ/Traß-Zement (50:50)	-	583	500	408

1) SHZ = Sulfathüttenzement

2) PM-Binder = Putz- und Mauerbinder

Die Proben mit hohem Gehalt an Salzlösung zeigten beim Lagern an der Luft nach einigen Wochen oder Monaten Ausblühungen an der Oberfläche. Die letzte Spalte von Tabelle 11 zeigt den höchsten Gehalt an Salzlösung pro 500 g Bindemittel, bei dem noch keine Ausblühungen auftreten. Eine höher konzentrierte Salzlösung derselben Zusammensetzung (44,5 Gew.o/o Salzgehalt; $d = 1,35$) bestätigte die in Tabelle 11 aufgezeigte Tendenz und wies höhere Aufnahmegrenzen auf.

In weiteren Ansätzen wurde untersucht, ob sich durch den Zusatz von selbst nicht abbindenden Zuschlagstoffen Verbesserungen erzielen lassen. Beispielsweise haben Mischungen von gleichen Teilen Sulfathüttenzement und gemahlener Lava oder Ziegelmehl die gleiche Aufnahmefähigkeit wie reiner Sulfathüttenzement. Durch andere Zusätze wie Plasterperlit (expandierter Perlit), Forval (expandierter Vermiculit) oder Torf läßt sich die Aufnahmefähigkeit etwa verdoppeln, allerdings auf Kosten der Festigkeit des Zementsteinblockes. Auch alkalische Salzlösungen (pH 10) und Schlämme lassen sich mit Zement verfestigen. In einigen Fällen wurde die Lösung vor dem Mischen mit Zement auf 80°C gebracht. Die Erhärtung verlief auch dann einwandfrei.

In Vorversuchen wurde geprüft, ob sich auch andere radioaktive Abfälle in Zement fixieren lassen. So kann eine Lösung von 30 Vol.o/o Tributylphosphat in Dodekan mit reinem Zement nicht verfestigt werden. Läßt man jedoch die organische Lösung zunächst von Terraperl, einem expandierten Perlit, aufsaugen und vermischt dieses dann mit Zement und

Wasser oder Salzlösung, so erhält man einen festen Block.

Die Verfestigung von Lösungen mit hohem Citratgehalt, wie sie in der Gerätedekontamination anfallen können, ist ebenfalls mit zementhaltigen Bindemitteln möglich, ebenso die Fixierung von wässrigen Aufschlämmungen organischer Ionenaustauscharze.

Kostenabschätzung

Die bei der Fixierung an Zement entstehenden Rückstände werden in 200 l-Fässer abgefüllt. Ein Faß nimmt 200 kg Zement und 100 l Verdampferkonzentrat auf. Ursprünglich wurden stabile Rollreifenfässer zum Anschaffungspreis von etwa DM 150,-- verwendet; neuerdings begnügt man sich mit einfachen Blechtrommeln zum Preis von DM 20,--. Die Kosten für die Fixierung von 1 m³ Verdampferkonzentrat belaufen sich nach dem jetzigen Verfahren mit den teuren Fässern auf über DM 1500,--, mit den billigen Fässern auf über DM 300,--.

Tabelle 12 zeigt, wie sich diese Summen vermindern lassen, wenn man die in Tabelle 11 angegebenen Aufnahmegrenzen zugrunde legt. Dabei ist allerdings noch nicht geklärt, ob sich die im Laborversuch bestimmten Aufnahmegrenzen auch bei großen Fässern realisieren lassen.

Tabelle 12 Bindemittelbedarf und Zementierungskosten, bezogen auf 1 m³ Verdampferkonzentrat

Bindemittel	Erforderliche Menge [kg]	Bindemittelkosten [DM]	Erforderliche Faßzahl	Gesamtkosten [DM]	
				Faß zu 150 DM	Faß zu 20 DM
Traß-Zement 30/70	1320	111	7,7	1266	265
Ölschieferasche	1420	40	7,7	1195	194
Sulfathüttenzement Z 375	715	64	6,8	1084	200
SHZ/Traß-Zement (50 : 50)	860	75	6,7	1080	209
SHZ/Ölschieferasche (50 : 50)	715	42	6,2	972	166
SHZ/Lava 0/3 (50 : 50)	715	38	5,5	863	148
SHZ/Ölschieferasche/Lava (41,0 : 20,5 : 41,0)	507	24	4,9	764	123

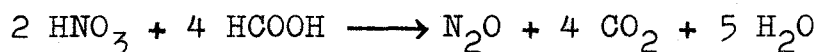
3.3 Die Zerstörung von Salpetersäure und Nitraten in radioaktiven Abfallösungen mit Ameisensäure

S. Drobnik

Die im Vorjahr begonnenen Arbeiten über die Zerstörung von Salpetersäure mit Ameisensäure [5] wurden im Labormaßstab abgeschlossen. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. Für das Jahr 1969 ist der Bau einer Pilotanlage geplant. Es ist weiterhin vorgesehen, das Verfahren als erste Stufe der Einschmelzung hochaktiver Abfallösungen in Glas anzuwenden.

Versuchsdurchführung

Die Laborversuche wurden in einem beheizbaren Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührer durchgeführt. Die nach der Reaktionsgleichung



erforderliche Menge Ameisensäure, die durch Titration der freien Salpetersäure ermittelt wurde, wurde vorgelegt und auf 100°C gebracht. Die salpetersaure Lösung wurde mittels einer Dosierpumpe innerhalb von 1 bis 4 Stunden zugegeben, das Reaktionsgemisch anschließend noch 2 Stunden am Sieden gehalten. Die Gase, die den Rückflußkühler verließen, wurden durch eine Gasuhr geleitet und anschließend gaschromatographisch untersucht.

Für die Erprobung des Verfahrens im kontinuierlichen Betrieb wurden die Reaktionspartner mit Dosierpumpen zunächst in einem Wärmeaustauscher auf 95°C erwärmt und dann über eine Mischstrecke in das Reak-

tionsgefäß eingeleitet. In diesem stellte ein Siphon ein konstantes Flüssigkeitsniveau sicher. Die Dosierung der Reaktionspartner wurde so eingestellt, daß die mittlere Verweilzeit im Reaktionsgefäß 2 bis 3 Stunden betrug.

Für die Denitrierungsversuche wurden die folgenden salpetersauren Lösungen eingesetzt:

A) Eine Modellösung von Schwermetallnitraten mit folgender Zusammensetzung:

HNO ₃	4,0	Mol/l
Fe(NO ₃) ₃	0,2	"
Cr(NO ₃) ₃	0,05	"
Ni(NO ₃) ₂	0,05	"
Al(NO ₃) ₃	0,05	"
Ca(NO ₃) ₂	0,01	"

B) Echte salpetersaure Abfallösung aus der Gerätedekontamination mit einer spez. Aktivität von $1,7 \cdot 10^{-3}$ μ Ci/ml β -Strahler und $3 \cdot 10^{-3}$ μ Ci/ml α -Strahler. Die Lösung hatte einen Trockenrückstand von 27,7 mg/ml bei 105°C und enthielt 1 mg/ml des nicht-ionogenen Tensids Arkopal N-130.

C) Ein simuliertes Spaltprodukt-Gemisch, das in seiner Zusammensetzung weitgehend den hochaktiven Abfallösungen aus dem Purex-Prozeß entspricht, mit folgender Zusammensetzung:

Cs	5,45 g/l	Pr	1,35 g/l	Rh	0,84 g/l
Rb	0,92 "	Ce	3,77 "	U	3,68 "
Sr	2,23 "	Zr	8,92 "	Na	23,0 "
Ba	2,72 "	Mo	6,69 "	Cr	0,02 "
Y	1,15 "	Te	1,09 "	Fe	0,1 "
La	18,55 "	Mn	2,4 "	Ni	0,01 "
Nd	5,2 "	Ru	3,09 "	HNO ₃	4,0 Mol/l

Die Kationen wurden in Form ihrer Nitrate zugegeben, Mo als Na_2MoO_4 , Te als $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$, Ru als $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, U als $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

In der Ausgangslösung wurde vor dem Versuch der Trockenrückstand, der Gesamtstickstoff (Reduktion mit DEVARDA-scher Legierung zu Ammoniak und Abdestillieren) sowie der Gehalt an freier Salpetersäure (potentiometrische Titration) bestimmt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse von typischen Versuchen mit den untersuchten Salpetersäurelösungen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13 Versuche zur Denitrierung salpetersaurer Lösungen mit Ameisensäure

Lösung	A	B	C
Freie HNO_3 [Mol/l]	5	1,4	4,75
Stickstoffgehalt der Ausgangslösung [mg N/ml]	69	26	85,5
Stickstoffgehalt nach der Denitrierung [mg N/ml]	4,5	0,63	22
Stickstoffentfernung [o/o]	93	97,5	72,8
Entwickelte Gasmenge [l]	300	85	287
pH-Wert nach der Denitrierung	3,5	2,5	2,8
Volumenzunahme bei der Denitrierung [o/o]	8	6	6

Die Beobachtungen, die im Laufe der Versuchsreihen gemacht wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Dosierzeit hat keinen merklichen Einfluß auf den Denitrierungseffekt, ebensowenig das Halten auf Siedetemperatur nach der Dosierung.

In der ersten Stunde nach Beendigung der Salpetersäuredosierung entwickelt sich lediglich noch etwa 1 o/o der insgesamt freiwerdenden Gasmenge, in der zweiten Stunde 0,5 o/o.

Da die Ameisensäure ein starkes Reduktionsmittel ist (Redoxpotential $\text{HCOOH}_{(fl)} \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e = -0,14 \text{ V}$), werden einige Kationen zu niederen Wertigkeitsstufen oder sogar zum Metall reduziert.

Da gleichzeitig der pH der denitrierten Lösung auf einen Wert zwischen 1,5 und 5 steigt, kommt es häufig zur Bildung eines Niederschlages. Dieser ist aber sehr feinkörnig (maximale Korngröße 0,05 mm) und lagert sich nicht an den Gefäßwänden ab.

Tenside aller Art in Konzentrationen bis zu 1 g/l, Kohlenwasserstoffe, Butylphosphorsäuren und Tributylphosphat verursachen kein Schäumen. Mit Ausnahme von Jod gehen keine Radionuklide in die Gasphase über, auch Ruthenium nicht.

Die gaschromatische Untersuchung der bei der Reaktion entwickelten Gase ergab folgende Zusammensetzung: CO_2 : 78, N_2O : 16, NO : 5, N_2 : 1 Vol.o/o. Die theoretische Reaktionsgleichung verlangt 80 o/o CO_2 und 20 o/o N_2O ; NO und N_2 entstehen als Produkte von Nebenreaktionen. Der Anteil an NO ist am Anfang des Prozesses sehr klein; die Hauptmenge entsteht erst nach Beendigung der Salpetersäureeinleitung. Die Gaszusammensetzung ist unabhängig von der Säurekonzentration in der Ausgangslösung.

Die Denitrierungsversuche mit Lösung A und C zeigten, daß neben der freien Salpetersäure auch ein Teil der Nitrate reduziert worden ist. Die Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle bleiben unangegriffen. Bei diesen Versuchen wurde die Bildung geringer Mengen Ammoniumionen beobachtet (0,1 mg N/ml Reaktionslösung als NH_4^+), sofern die Modellösung Edelmetalle enthielt.

3.4 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas

W. Guber

Die Untersuchungen über Borosilikat-Glasschmelzen wurden 1968 weitergeführt. Sie betrafen sowohl den Ablauf des Schmelzprozesses als auch die Qualität des erschmolzenen Glases.

Auswaschversuche

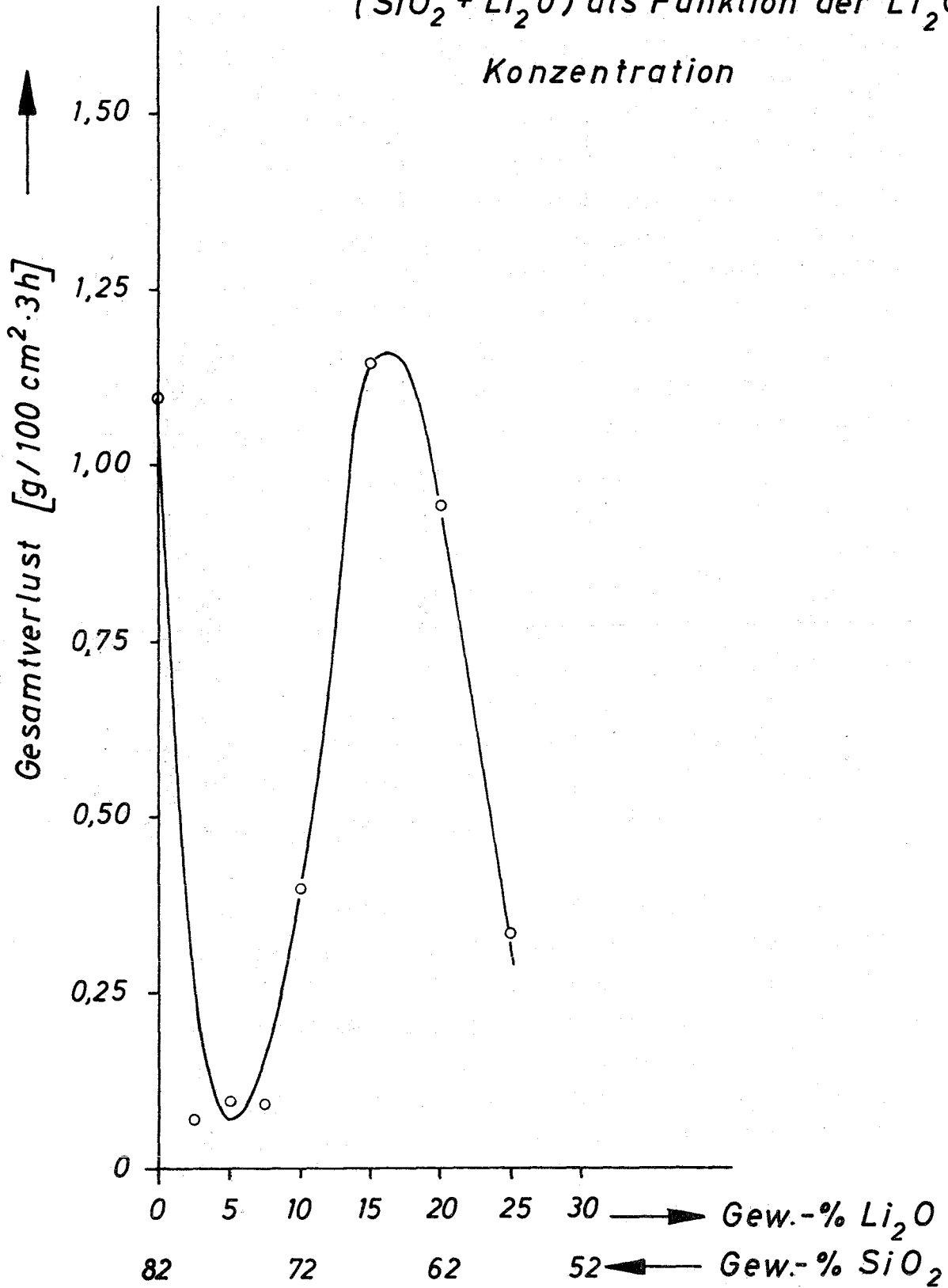
Die Beständigkeit der Gläser wurde nach einem abgewandelten Grieß-Titrations-Verfahren (DIN 12111) bestimmt. Eine Glasprobe bestimmter Korngröße wird drei Stunden lang in kochendem destillierten Wasser ausgelaugt. Die dabei in das Wasser übergehende Alkalimenge, als Na_2O gerechnet, wird durch Titration bestimmt und ist ein Maß für die Wasserbeständigkeit des Glases. Daneben wird die in Lösung gegangene Kieselsäure kolorimetrisch nach der Molybdänblaumethode bestimmt.

Das auf der Basis von Nephelin-Syenit erschmolzene Borosilikatglas mit 17 bis 18 Gew.o/o Spaltprodukt oxiden erwies sich bei den Auslaugversuchen als wenig wasserbeständig. Die Auswaschr ate in [$\gamma/100 \text{ cm}^3 \cdot 3 \text{ h}$] betrug für Na_2O 4800, für SiO_2 1450. Durch Zusatz von Al_2O_3 und TiO_2 und Verminderung des Na_2O -Gehaltes bei gleichzeitiger Steigerung der SiO_2 -Konzentration gelang es, die Auswaschraten bedeutend herabzusetzen. Das entstehende Glas (Hauptbestandteile: 50 o/o SiO_2 ; 5,2 o/o Al_2O_3 ; 8,4 o/o B_2O_3 ; 10,4 o/o Na_2O ; 3,0 o/o TiO_2 ; 13,0 o/o reine Spaltprodukt oxide) zeigte eine Auswaschr ate von 48,5 $\gamma \text{ Na}_2\text{O}/100 \text{ cm}^2 \cdot 3\text{h}$; die gelöste Kieselsäure lag unter der Nachweisgrenze.

Eine weitere Möglichkeit, die Auswaschbeständigkeit zu verbessern, ist der teilweise Ersatz von Na_2O durch Li_2O . So konnte die Alkaliauswaschr ate der Borosilikatgläser durch Zusatz von Li_2O von 4800 auf 1430 herabgesetzt werden. Abb. 14 zeigt am Beispiel einer ternären Schmelze aus 18 o/o Na_2O + 82 o/o ($\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$) die Abhängigkeit der Auswaschverluste von der Li_2O -Konzentration. Bei einem Li_2O -Gehalt von etwa 5 Gew.o/o liegt ein Minimum der Auslaugung (Alkali-, Silicium- und Gesamtwert) vor.

Eine Zuordnung der Gläser zu den hydrolytischen Klassen nach DIN 12111 genügt nicht, um das Langzeitverhalten zu beschreiben. Deshalb wurde in einigen Versuchen die Gesamtauslaugung über mehrere Tage bestimmt, bis ein Sättigungswert erreicht war. Zu diesem Zweck wurde Glasgrieß, der zwischen Sieben mit den Maschenweiten 2,5 und 3,15 mm ausgesiebt war,

Abb.14 Auswaschverluste einer Glasprobe der Zusammensetzung 18%Na₂O + 82% (SiO₂ + Li₂O) als Funktion der Li₂O - Konzentration



in einem Soxhlet-Extraktionsapparat mit destilliertem Wasser behandelt. Jeweils nach 24 Stunden wurde das Wasser gewechselt und der Gewichtsverlust des Glases durch Wägen der getrockneten Proben bestimmt. Parallel dazu wurden Auswaschversuche mit den in der Laboranlage erschmolzenen und in Formen gegossenen Glasblöcken in einem Soxhlet gemacht. Dabei stellte sich heraus, daß die Gesamtauswaschraten für Glasgrieß doppelt so hoch liegen wie für zylindrische Glasproben ($4 \cdot 10^{-4}$ gegen $1,9 \cdot 10^{-4}$ g/cm².d für ein Glas auf Nephelin-Syenit-Basis). Der Unterschied dürfte auf die verschiedenartige Beschaffenheit der Probenoberfläche zurückzuführen sein: beim Glasgrieß liegen frische Bruchflächen vor, bei den Glaszylindern handelt es sich um eine feuerpolierte Oberfläche.

Tabelle 14 zeigt einige Auswaschwerte für spaltproduktthaltige Borosilikat-Gläser.

Tabelle 14 Auswaschraten von Borosilikatgläsern

Glasschmelze	Gesamtauswaschraten (Gleichgewichtswerte) [g/cm ² .d]	Alkali-verlust [γ/100 cm ² .3h]	Hydrolytische Klasse (nach DIN 12111)	SiO ₂ -Verlust [γ/100 cm ² .3h]
Nephelin-Syenit-Glas	$1,9 \cdot 10^{-4}$	4800	> V	1450
Aerosil-Glas mit erhöhtem SiO ₂ -Gehalt	-	48,5	I	-
Aerosil-Glas mit Li ₂ O-Zusatz	$8,5 \cdot 10^{-5}$	1430	V	1270

Glasschmelzversuche

Der bisher als Glasbildner verwendete Nephelin-Syenit bewirkte infolge unlöslicher Anteile häufig eine Verstopfung der Ventile in den Förderpumpen. Aus diesem Grunde wurde er durch Aerosil ersetzt, ein sehr reines, hoch disperses Siliciumdioxid. Aerosil gibt in Suspension eine gallertartige Masse. Dadurch wird die Gefahr einer Ventilverstopfung stark vermindert.

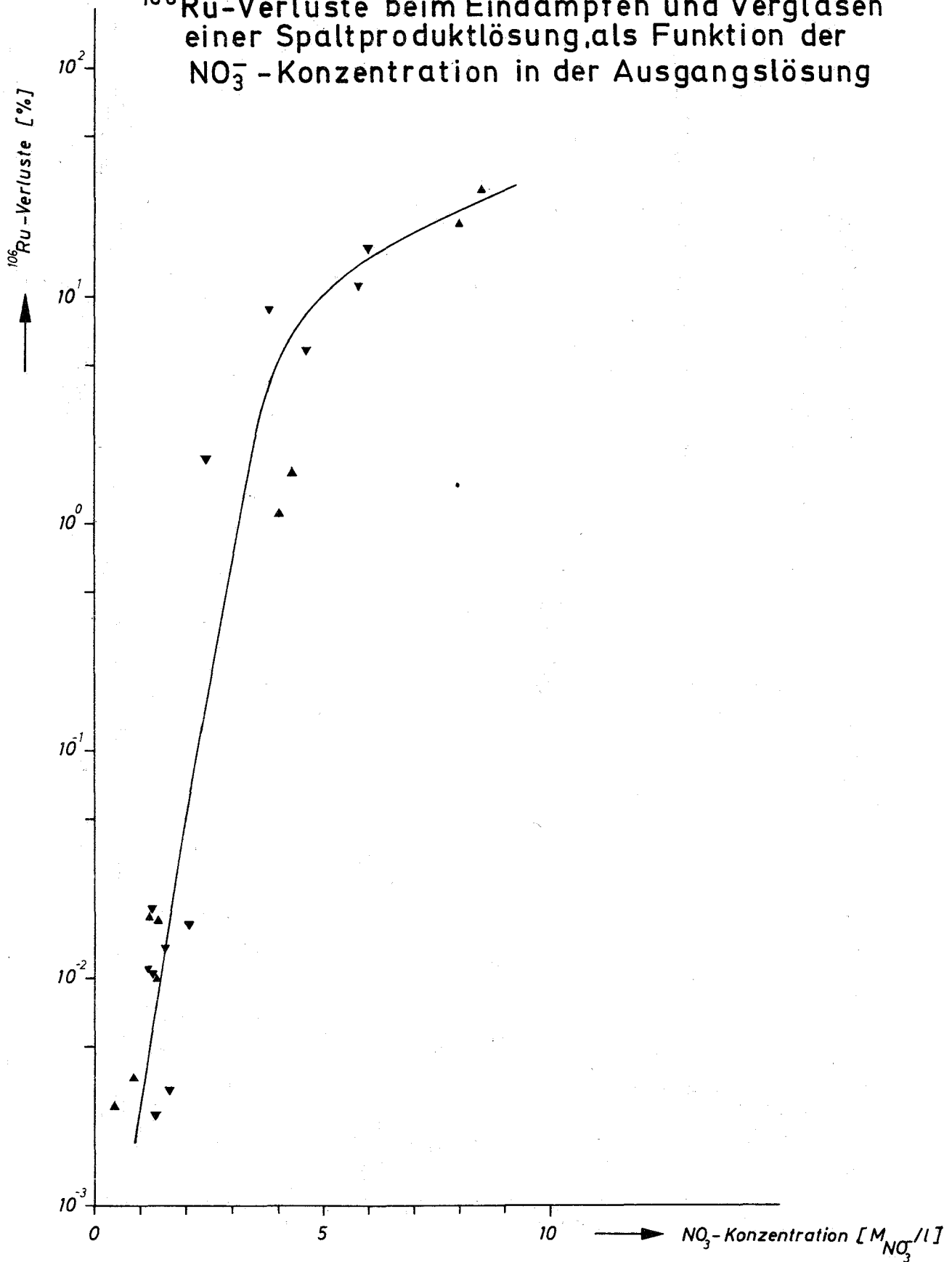
Untersuchungen über Aktivitätsverluste bei der Glasschmelze

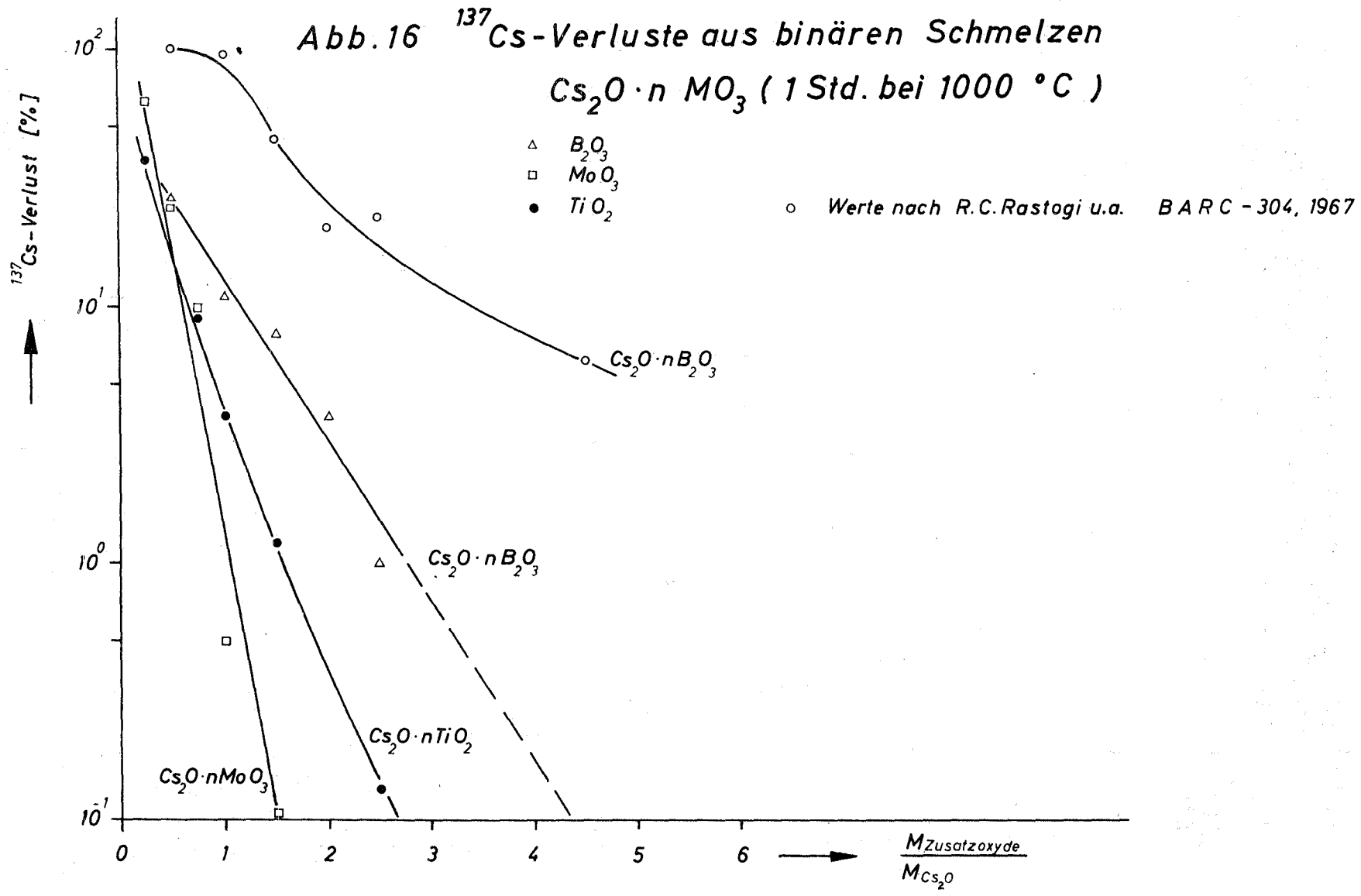
Die Verflüchtigung von Ruthenium ist hauptsächlich eine Funktion des Gehaltes an oxidierenden Bestandteilen in der Glasschmelze, d.h. im Falle von PUREX-Abfall des Gehaltes an Salpetersäure und Nitraten. Die Abhängigkeit der gemessenen Ru-Verluste von der NO_3 -Konzentration ist in Abb. 15 dargestellt. Zur Entfernung der Salpetersäure und eines Teils der Nitrate wird die Abfallösung vor der Verglasung mit Ameisensäure denitriert (siehe 3.3, S. 58).

Die Verflüchtigung von Cäsium beruht auf Verdampfung und hängt ab von der Stabilität und Flüchtigkeit der vorliegenden Verbindungen. Eine besonders gute thermische Stabilität liegt bei einigen binären Verbindungen des Typs $\text{Cs}_2\text{O} \cdot n \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot n \text{MoO}_3$ und $\text{Cs}_2\text{O} \cdot n \text{TiO}_2$ vor. Es liegt daher nahe, durch Zugabe der entsprechenden Oxide zur Glasschmelze die Verdampfung von Cäsium zu verringern. Untersuchungen darüber wurden von R.C. RASTOGI [6] sowie unter etwas veränderten Meßbedingungen von uns durchgeführt. Abb. 16 zeigt die

Abb.15

^{106}Ru -Verluste beim Eindampfen und Verglasen einer Spaltproduktlösung, als Funktion der NO_3^- -Konzentration in der Ausgangslösung





Cäsiumverluste in Abhängigkeit vom Verhältnis Cs_2O : Zusatzoxid bei einer gegebenen Temperatur, Abb. 17 die Temperaturabhängigkeit der Cäsiumverluste bei einem gegebenen Oxidverhältnis in einer binären Schmelze.

In den Versuchs-Glasschmelzen auf Nephelin-Syenit-Basis liegt das Molverhältnis $\text{MoO}_3 : \text{Cs}_2\text{O}$ bei 3,5, also im Bereich geringer Cäsium-Verluste. Die gemessenen Verdampfungsverluste in einer solchen Schmelze betragen etwa 1,6 o/o und waren fast unabhängig von der Temperatur.

Korrosionsuntersuchungen

Ein wichtiges Problem bei der Verglasung ist die Korrosivität der Schmelze gegenüber dem Tiegelmaterial. Da bekanntlich eine Phosphatglasschmelze extrem starke Korrosion an fast allen Materialien verursacht, wurde in unseren Versuchen dem Borosilikat-Glas der Vorzug gegeben. Mit diesem wurde die Korrosionsgeschwindigkeit für verschiedene Materialien bei 1100°C bestimmt. Die Messungen wurden gravimetrisch an Probestreifen durchgeführt, die für eine bestimmte Zeit in die Schmelze eintauchten. Wie Tabelle 15 zeigt, ist eine Legierung von 95 o/o Platin und 5 o/o Gold am beständigsten. Daß auch diese Legierung noch angegriffen wird, zeigt Abb. 18.

Tabelle 15 Korrosionsgeschwindigkeit in einer Borosilikat-Glasschmelze

Material	Korrosionsgeschwindigkeit [cm/h]	
	Eigene Messung	Messung nach [6]
V4A-Stahl	$2,2 \cdot 10^{-3}$	-
Inconel 600	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
80 o/o Au, 20 o/o Pt	$3,8 \cdot 10^{-5}$	-
5 o/o Au, 95 o/o Pt	$5,5 \cdot 10^{-6}$	-

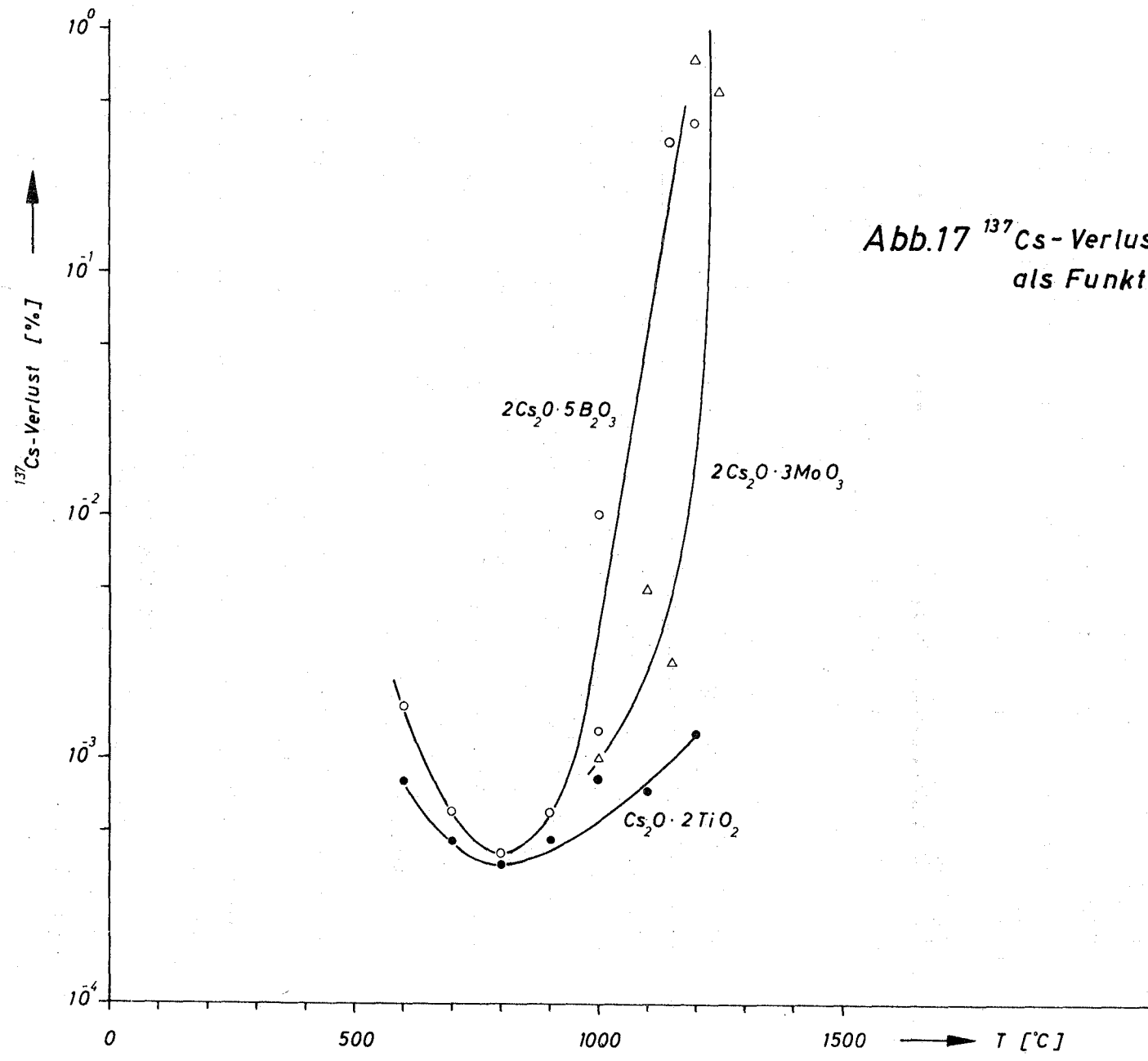


Abb.17 ^{137}Cs -Verluste aus binären Schmelzen als Funktion der Temperatur

Abb. 19 zeigt einen aufgeschnittenen Glasschmelztiegel aus Inconel 600 nach etwa 100 Stunden Betrieb. Man sieht einen deutlichen Korrosionsangriff an der Grenzfläche Schmelze-Dampfphase und an der Schweißnaht des Auslaufstutzens.

Strahleneinwirkung auf das Glas

Die Gläser mit hohen Gehalten an Spaltprodukten sind einer sehr starken Strahlenbelastung ausgesetzt. Zur Untersuchung der Strahlenbeständigkeit wurden inaktive Gläser mit gleicher Zusammensetzung wie die späteren aktiven, mit Elektronen der Energie von ca. 10 MeV bestrahlt. Die Gesamtdosis betrug etwa 10^{10} rad, die der gleichzeitig auftretenden γ -Strahlung etwa 10^9 rad. Die Proben bestanden aus 10 mm dicken Glasscheiben mit mechanisch polierten und feuerpolierten Oberflächen. Während der Bestrahlung erwärmten sie sich auf etwa 200°C.

Vor der Bestrahlung wiesen die Proben im Elektronenmikroskop keinerlei Struktur auf. Nach der Bestrahlung ließen sich kleinere Bereiche mit deutlicher kristalliner Struktur feststellen (Abb. 20). Mit Hilfe der Elektronenbeugung konnten die einzelnen Kristalle identifiziert werden. Dabei wurden hauptsächlich Mischsilikate vom Typ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ sowie Tridymit beobachtet.

Aus den Bestrahlungsversuchen muß geschlossen werden, daß es unter der Einwirkung hoher Strahlendosen zur Bildung von Kristallisationszentren im Glas kommt.

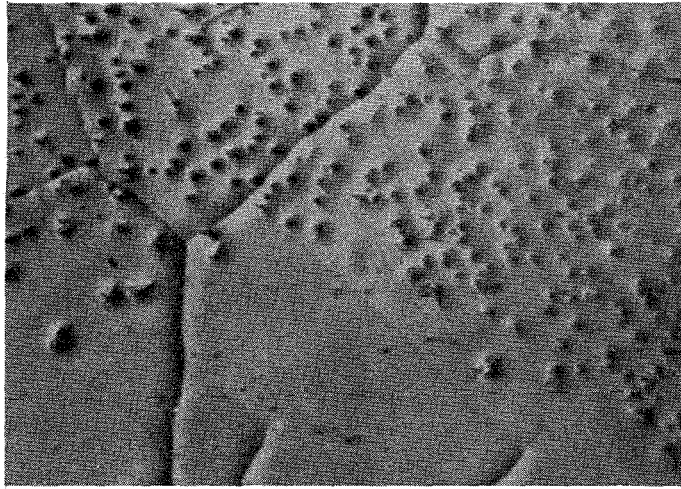


Abb. 18 Oberfläche einer Legierungsprobe aus 5 o/o Au und 95 o/o Pt nach einem Korrosionsversuch in einer Borosilikat-Glasschmelze. Schmelzdauer 2 Stunden bei 1100°C . (Vergrößerung 625 : 1)

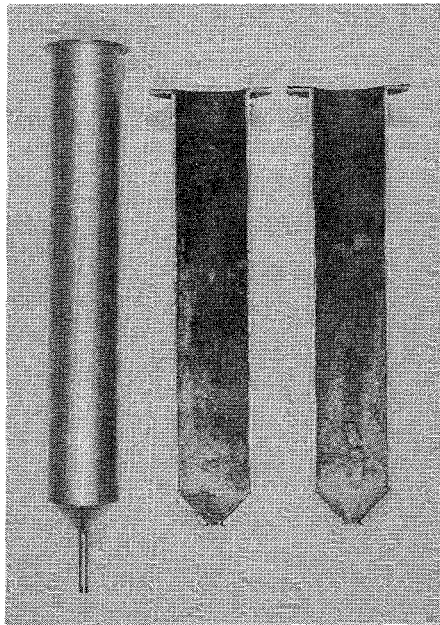


Abb. 19 Schmelztiegel aus Inconel 600 nach 100-stündigem Einwirken einer Borosilikat-Glasschmelze

Versuche in der Laboratoriumsglasschmelzanlage

Neben den oben beschriebenen Einzeluntersuchungen wurde eine komplette Glasschmelzanlage, die halbkontinuierlich nach dem Pot-Verfahren arbeitet, erbaut und inaktiv betrieben. Der Durchsatz beträgt 2 l Spaltproduktlösung pro Charge. Die Anlage besteht aus drei Hauptteilen: Denitrierstufe, Schmelz- und Temperöfen, Abgasreinigung.

In der Spaltproduktlösung wird zunächst die Salpetersäure durch Reaktion mit einem Überschuß an Ameisensäure zerstört. Anschließend werden die Glasbildner zugefügt und die Mischung langsam in den Schmelztiegel dosiert, dessen Temperatur zunächst 200°C beträgt. Nach dem Verdampfen der flüssigen Bestandteile wird die Temperatur allmählich auf 1100°C erhöht und das Gemisch zum Schmelzen gebracht. Das geschmolzene Glas fließt in eine Graphitkokille, die in einem Temperofen steht. Das Innere des Ofens wird zur Vermeidung von Oxidation mit Stickstoff gespült. Abb. 21 zeigt einen Schnitt durch die Ofenanlage, Abb. 22 eine Ansicht des Schmelz- und Temperofens.

Die Abgase aus der Denitrier- und Schmelzstufe werden im Abgasreinigungsteil von nitrosen Gasen und flüchtigen radioaktiven Stoffen, vor allem RuO_4 , gereinigt. Er besteht aus einem Kondensator, vier mit Raschigringen gefüllten Waschkolonnen, einem Tropfenabscheider und einem Absolutfilter. Die Waschkolonnen werden mit Lösungen von 0,1 bis 2,0 n HNO_3 , 1 n HCOOH und 0,5 n NaOH betrieben. Abb. 23 zeigt den Gesamtaufbau der Abluftreinigungsanlage.

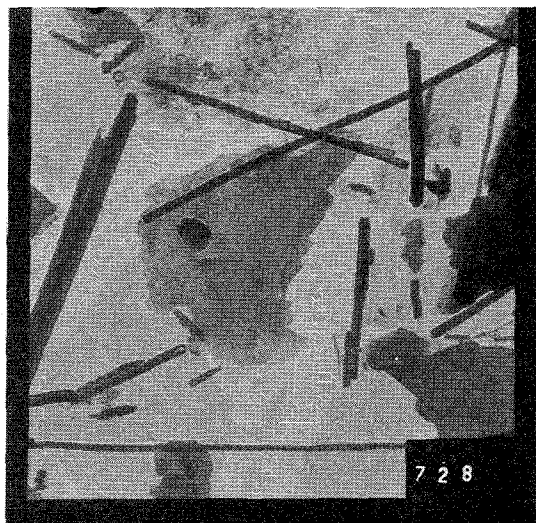


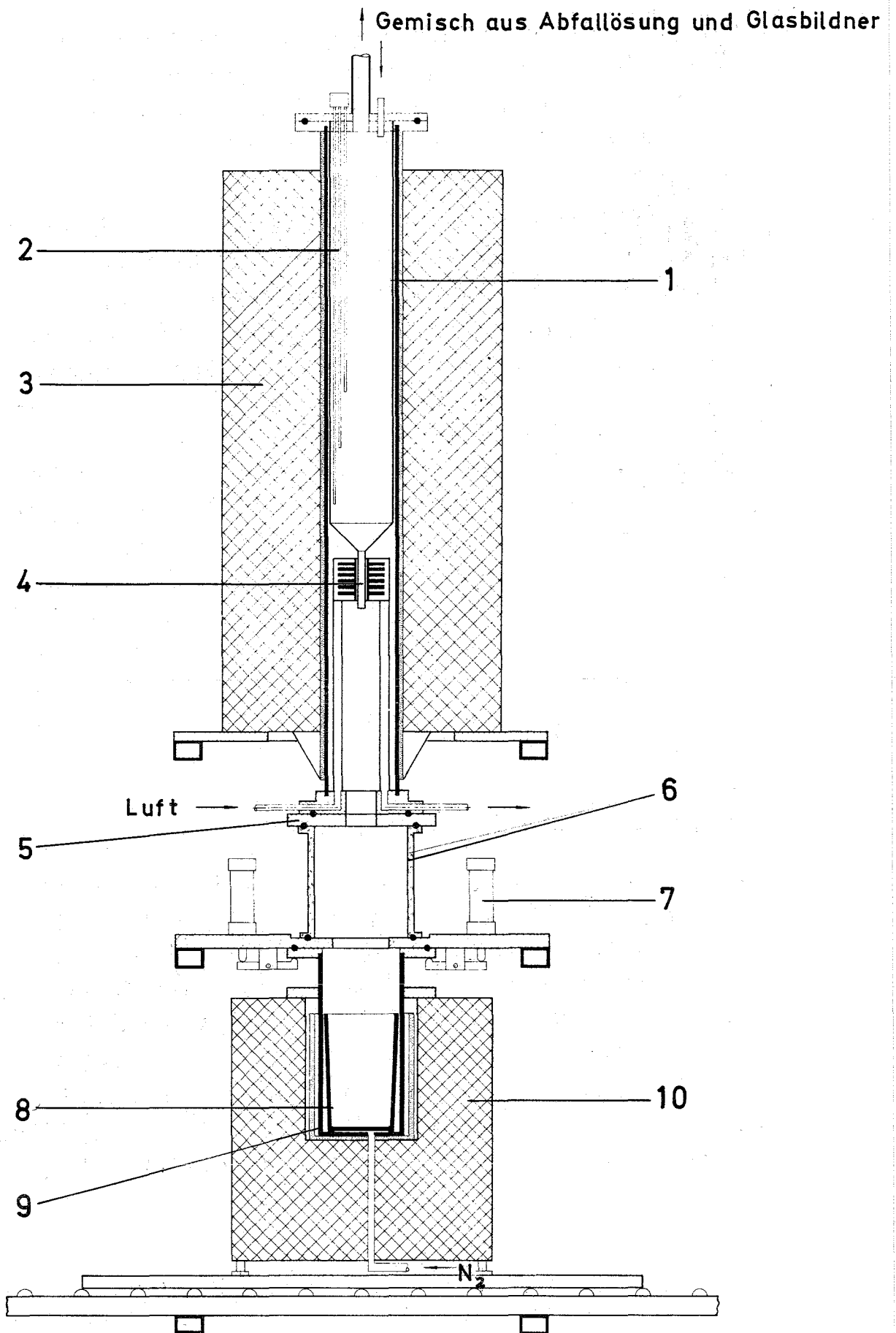
Abb. 20 Kristallbildung in Borosilikat-Glas
nach der Bestrahlung.

Plättchen - Mischsilikat; Nadeln -
Tridymit (Vergrößerung 30000 : 1)

Abb. 21 (nebenstehend) Schnitt durch den Schmelz-
und Temperofen der Labor-Glasschmelzanlage

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1. Schmelztiegel | 6. Sichtglas |
| 2. Thermoelemente | 7. Pneumat. Verschuß
Schmelzofen-Temperofen |
| 3. Schmelzofen | 8. Graphittiegel für ge-
schmolzenes Glas |
| 4. Glasausfluß mit
Luftkühlung | 9. Metalltiegel des Tem-
perofens |
| 5. Anschlußflansch | 10. Temperofen |

Abgase



Mit der Laborschmelzanlage wurde eine Reihe von inaktiven Versuchsschmelzen durchgeführt. Die fertigen Glaszylinder hatten einen Durchmesser von 5,8 cm, eine Höhe von 16 cm und ein Volumen von etwa 420cm^3 (Abb. 24).

Eine Stickstoffbilanz ergab, daß 76,1 o/o der ursprünglich vorhandenen Nitrate beim Denitrieren zerstört und als N_2O und N_2 abgeleitet wurden. Der restliche Stickstoff wurde erst beim Schmelzen freigesetzt; 13,9 o/o wurden in den Waschkolonnen und Kondensatoren als NO_2 zurückgehalten; die fehlenden 10 o/o sind wahrscheinlich als N_2 entwichen. Eine Bestimmung des Reststickstoffs im Glas ergab einen Wert von ≤ 80 ppm. Die mit Hilfe von Tracern durchgeführte Messung der Rutheniumverluste beim Schmelzen des Glases hat gezeigt, daß das flüchtige Ruthenium im Kondensator und in der ersten Waschkolonne von 2 n HNO_3 vollständig zurückgehalten wird. Die Mengenzbilanz ergab für diese zwei Elemente der Abgasreinigungsanlage einen Dekontaminationsfaktor von $1,0 \cdot 10^4$.

Planung der Pilot-Anlage

Da es die Laboranlage wegen ihres geringen Durchsatzes nicht erlaubt, alle Verfahrensschritte so auszuführen wie in einer späteren Betriebsanlage, soll auch eine halbtechnische Versuchsanlage errichtet werden. Sie soll zunächst in inaktiven Versuchen erprobt und später mit hochaktiven Spaltproduktlösungen betrieben werden. Es ist geplant, die Anlage mit einer Denitrierstufe, einem Sprühkalzinator sowie einem induktionsbeheizten Schmelztiegel mit

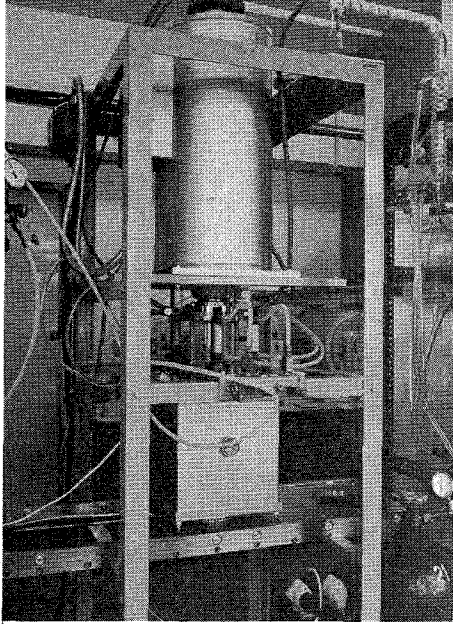


Abb. 22 Schmelz- und Temper-
ofen der Labor-Ver-
glasungsanlage

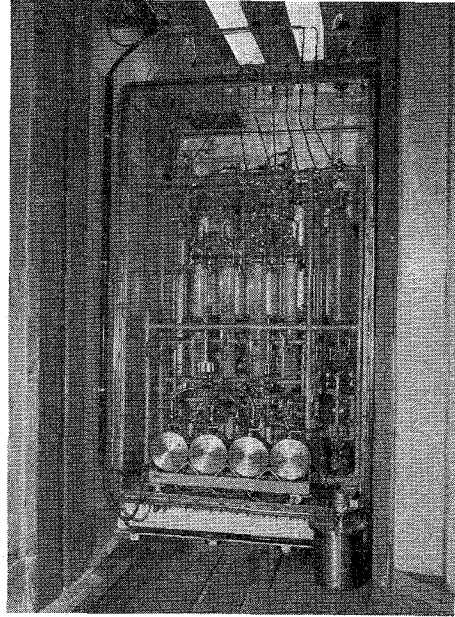


Abb. 23 Abluftreinigung
der Labor-Ver-
glasungsanlage



Abb. 24 Glasblock aus der
Labor-Verglasungsanlage

Überlauf auszustatten.

Um die Verwendbarkeit des Sprühkalzinators zu prüfen, wurden in einem Herstellerwerk zwei Großversuche mit einem Sprühtrockner durchgeführt. Dieser wurde bei 300°C mit Heißluft betrieben; die Temperatur des Trockengutes betrug etwa 250°C . Aus 50 l eines Gemisches von Glasbildnern und vereinfachter imitierter Abfalllösung wurden 18,2 kg Pulver mit $< 0,6$ o/o Restwassergehalt gewonnen. Eine merkliche Abnahme des Nitratgehaltes wurde nicht festgestellt, ist aber zu erwarten, wenn in der bestellten Apparatur durch überhitzten Dampf Temperaturen über 400°C erreicht werden. Einige Glasschmelzen, die aus dem Trockengut hergestellt wurden, ergaben ein gutes Glas. Während des Schmelzens war kein Aufblähen der Schmelzmasse im Tiegel zu beobachten. Diese Vorversuche sprechen für die Brauchbarkeit des Sprühtrockners für die geplante Glasschmelzanlage.

3.5 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion

G. Rudolph

Das Problem, die bei der Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe anfallenden Spaltprodukte in eine endlagerfähige Form zu bringen, hat zu einer Reihe von Verfahren geführt, von denen die Einschmelzung in Glas das verbreitetste und am besten ausgearbeitete ist. Obzwar dieses Verfahren die ihm gestellten Aufgaben grundsätzlich löst, sind einige Eigenschaften des Glases nicht optimal: die Wärmeleitfähigkeit, die Auswaschraten und die chemische Stabilität sollten bei einem idealen endlagerfähigen Produkt noch besser sein; weiterhin besteht bei Glas grundsätzlich die Gefahr der Rekristallisation.

Eine russische [7] und eine amerikanische [8] Arbeitsgruppe haben die auch in einem deutschen Patent [9] aufgezeigte Möglichkeit untersucht, durch eine Thermitreaktion eine keramische Matrix zu erhalten, die in den genannten Punkten dem Glas überlegen ist. Die Thermitreaktion besteht in der Reaktion eines Metalloxides mit Aluminium oder einem anderen geeigneten Metall unter starker Wärmeentwicklung, z.B. nach der Gleichung



Sie wird vorwiegend zur Herstellung von kohlenstoffarmen Metallen und zum Schweißen ausgenutzt.

Nach dem russischen Konzept sollen die Spaltprodukt-nitrate, wie sie aus dem Reprocessing kommen, direkt mit Aluminium zur Reaktion gebracht werden. Eine Alternative sieht vor, die Spaltprodukte zu kalzinieren und mit einem Thermitgemisch ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ oder NaNO_3/Al) zusammenzumischen. Es ist beabsichtigt, die Reaktion direkt am Endlagerort durchzuführen. Als geologische Formation ist ein Lehmboden vorgesehen, der dabei sintert und auf diese Weise in eine keramische Schutzhülle verwandelt wird.

Bei den amerikanischen Versuchen wird die Reaktion in einem Tiegelofen durchgeführt. Als Reduktionsmittel dient Silicium, als Oxidationsmittel Fe_2O_3 . In einer Variante werden die Spaltproduktoxide mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt, die dann die oxidierenden Komponenten bilden. Nach der Reaktion wird das Produkt mitsamt dem Tiegel an den Ort der Einlagerung gebracht.

Im Jahre 1968 wurden in der ADB Versuche begonnen, um die Möglichkeit des Thermitverfahrens zu untersuchen und auf längere Sicht eine Alternative zum Glas zu schaffen. Um ein Konzept für ein eigenes Verfahren zu gewinnen, wurden zunächst die verschiedenen Möglichkeiten gegeneinander abgewogen. Das Verfahren, die Reaktion am Ort der Endlagerung ablaufen zu lassen, wurde als für westeuropäische Verhältnisse ungeeignet ausgeschieden. Damit wird der Bau einer geeigneten Reaktionskammer mit Tiegelbehälter und Abgasreinigungsanlage notwendig.

Die bisherigen Versuche zeigten, daß Aluminium das geeignetere Reduktionsmittel ist, weil mit Silicium die Reaktion zu langsam abläuft, um ein kompaktes Produkt zu bilden. Unter dem Gesichtspunkt, daß ein einheitliches, kompaktes, gut zusammengeschmolzenes Reaktionsprodukt erwünscht ist, wurden sodann alle Mischungen ausgeschieden, bei denen sich ein Metallregulus bildet; dies sind vor allem diejenigen, bei denen Eisenoxid als Oxidationsmittel verwendet wird. Bei Versuchen mit einer simulierten Spaltproduktmischung aus Metalloxiden und -nitraten wurde als optimal ein Ansatz aus diesem Gemisch, Aluminiumgrieß, Aluminiumoxid und Siliciumoxid (die letzteren zur Dämpfung der Reaktion und zur Herabsetzung des Schmelzpunktes) gefunden, der nach dem Abbrennen eine Schlacke aus etwa 33 o/o Spaltproduktoxiden, 45 o/o Al_2O_3 und 22 o/o SiO_2 liefert.

Als nächste Stufe ist für das Jahr 1969 geplant, in Zusammenarbeit mit der Projektgruppe der ADB eine Laboranlage zu entwerfen und zu bauen. Daneben sind bereits einige orientierende Untersuchungen des Reaktionsproduktes (Schmelzpunkt, Wärmeleitfähigkeit, Kristallstruktur, Auslaugverhalten usw.) im Gange.

3.6 Versuche zur Dekontamination metallischer Oberflächen

E. Zimmer

Kontaminationsverfahren

In der Literatur sind im wesentlichen zwei Verfahren zur Kontamination von Oberflächen zu Versuchszwecken beschrieben, nämlich das Einwirken von aktiven Lösungen bei Zimmertemperatur und das Eintrocknen auf der zu untersuchenden Oberfläche unter relativ milden Bedingungen (Heißluftgebläse oder Oberflächenstrahler). Die Haftfestigkeit derartig erzeugter Kontaminationen ist aber nicht vergleichbar mit der von Kontaminationen in nuklearen Anlagen. Demgemäß ergeben die Versuche Dekontaminationsfaktoren, die in der Praxis bei weitem nicht zu erreichen sind. Für unsere Dekontaminationsversuche sind deshalb drei verbesserte Kontaminationsverfahren ausgearbeitet worden, die eine starke Bindung der Kontamination an die metallische Oberfläche erzielen.

- A) Die Proben (gebeizte V2A-Plättchen der Größe 25 x 25 x 1,5 mm) werden 1 Woche lang in einer Radionuklidlösung am Rückfluß gekocht.
- B) Auf die Probeplättchen werden 0,1 ml einer kontaminierten Lösung aufgebracht. Anschließend wird der Tropfen mit einem Oberflächenstrahler verdampft und der Rückstand zwei Stunden bei 200°C eingebrannt.
- C) Zunächst wird wie bei B ein Tropfen einer kontaminierten Lösung auf die Plättchen aufgebracht und diese anschließend 20 Minuten lang im Muffel-

ofen auf 450 bis 500°C angelassen. Dabei bedeckt sich das V2A-Material mit einer gelbbraunen Oxidschicht.

Alle Proben werden nach der Kontamination mit Wasser gespült, um die lose anhaftende Aktivität zu entfernen.

Zur Prüfung der Haftfestigkeit der entstandenen Kontamination wurde 2 Stunden lang bei 80°C unter Rühren mit einem Turbinenrührer mit tensidhaltigem destillierten Wasser dekontaminiert. Die nach A und C erzeugten Kontaminationen erwiesen sich dabei als sehr festhaftend; es blieben bei dieser Behandlung über 50 o/o der Aktivität haften. Die nach Methode B erhaltenen Kontaminationen waren - mit einigen Ausnahmen - weniger haftfähig.

Dekontaminationsversuche mit verdünnten Beizlösungen

Die gegenwärtig für die Dekontamination metallischer Gegenstände verwendeten Beizbäder besitzen im Durchschnitt eine Konzentration von etwa 10 bis 20 o/o. Solche hochkonzentrierten Beizen sind recht aggressiv und dadurch für die Dekontamination wirkungsvoll; chemisch sind sie erst nach längerem Gebrauch erschöpft. Gerade diese Eigenschaft ist jedoch für die Gerätedekontamination unerheblich, weil die Standzeiten der Beizbäder häufig durch den Grad der Kontamination bestimmt werden. Bei der Beseitigung der Badlösungen entstehen große Mengen salzreicher radioaktiver Abwässer. In Laborversuchen wurde deshalb nach Beizen geringer Konzentration gesucht, die den derzeit verwendeten an Leistungsfähigkeit möglichst gleichkommen. Da austenitische Edelmehle (V2A, V4A) in der

Kerntechnik das bevorzugte Material darstellen, wurde dieser Werkstoff besonders untersucht.

In Anlehnung an die praktischen Gegebenheiten eines Dekontaminationsbetriebes wurden die Versuche in der Weise durchgeführt, daß die Plättchen 2 Stunden lang bei 80°C unter Rühren mit einem Turbinenrührer mit der zu untersuchenden Beize behandelt wurden. Die Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die mit Lösungen von ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ sowie von bestrahltem Uran und bestrahltem V2A-Material kontaminiert waren. Zu Vergleichszwecken wurde für jedes Nuklid und jede Kontaminationsmethode die Wirksamkeit von zwei Standard-Dekontaminationslösungen mit untersucht, nämlich 5-proz. Salpetersäure mit 0,5 o/o NaF sowie 0,3 o/o Kaliumpermanganat in 1-proz. Natronlauge, gefolgt von schwefelsaurer 0,3-proz. Oxalsäure. Die salpetersaure Lösung war im allgemeinen weniger wirksam, besonders bei Vorliegen von ^{51}Cr , weil sich hier das wesentlich höhere Oxidationspotential des Permanganats auswirkte.

Bei den verdünnten Beizen ist eine Lösung von 0,5 o/o NH_4HF_2 + 1 o/o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ als besonders wirksam hervorzuheben. Das hohe Oxidationspotential des Peroxydisulfats bewirkt offenbar wie bei der alkalischen Permanganatlösung einen Aufschluß der oxidischen Verbindungen an der Oberfläche des Edelstahl.

Als praktisch wirkungslos, insbesondere bei den nach A oder C erzeugten Kontaminationen, erwiesen sich dagegen neutrale Lösungen von Chelatbildnern. Das gleiche gilt für organische Säuren wie Zitronensäure oder Oxalsäure, ohne und mit Zusatz von Chelatbildnern.

4. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Jahresbericht 1967 der ASD/Dekontamination
KFK 888, S. 21
- [2] daselbst, S. 22
- [3] W. KLUGER, H. KRAUSE und O. NENTWICH
"Fixing of Radioactive Residues in Bitumen",
KFK 1037
- [4] Jahresbericht 1967 der ASD/Dekontamination
KFK 888, S. 49
- [5] daselbst, S. 58
- [6] R.C. RASTOGI et al., AEET - 266, BARC - 304, BARC - 400
- [7] V.G. VERESKUNOV, K.P. ZAKHAROVA, V.V. KULICHENKO
und P.V. ZIMAKOV, Atomnaya Energiya 20, 314 (1966);
K.P. ZAKHAROVA, G.M. IVANOV, V.V. KULICHENKO,
N.V. KRYLOVA, YU.V. SOROKIN und M.I. FEDOROVA,
Atomnaya Energiya 24, 475 (1968).
- [8] M.L. SPECTOR, E. SURIANI und G.L. STUKENBROEKER,
I&EC Process Design and Development 7, 117 (1968)
- [9] G. BOECKER, DBP 1166946.